This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Elektrochemisches Praktikum

von Richard Lorenz

Chem 3609.01.3

Harvard College Library

THE GIFT OF

FREDERICK ATHERN LANE,

OF NEW YORK, N. Y.

(Class of 1849.)

SCIENCE CENTER LIBRARY

16160

Elektrochemisches

Praktikum.

Von

Richard Lorenz,

Dr. phil., ord. Professor am eidg. Polytechnikum in Zürich,
Vorstand der Abteilung für Elektrochemie und physikalische Chemie.

Mit 90 Abbildungen im Text.

Göttingen
Vandenhoeck & Ruprecht
1901.

Chem 3609.01.3

HARVARD COLLEGE
NOV 22 1901
LIBRARY

Lane fund.

Das Übersetzungsrecht behält sich die Verlagsbuchhandlung vor.

Druck der Kgl. Universitäts-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg.

MEINEM LEHRER UND FREUNDE

W. NERNST

GEWIDMET.

Vorwort.

Das vorliegende Büchlein enthält das „Elektrochemische Praktikum", welches die Anfänger in Elektrochemie am hiesigen Polytechnikum durchzumachen haben, vollständig. Von den Übungen, welche diejenigen, die sich weiter in den Gegenstand einarbeiten, ausführen, sind hingegen nur einzelne aufgenommen. So ist die Beschreibung der Methoden exakter Messungen des Leitvermögens der Elektrolyte nebst ihren Anwendungen ganz weggelassen. Für diese sei auf das grundlegende Buch von F. Kohlrausch und L. Holborn „Das Leitvermögen der Elektrolyte" (Leipzig 1898) verwiesen. Eine Reihe von Methoden elektromotorischer Messungen finden sich in dem bekannten „Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen" von W. Ostwald angegeben, diese sind daher hier ebenfalls nicht wiederholt. Andererseits habe ich in den letzten Teilen des Buches verschiedene neuere Methoden eingeflochten, die teilweise noch nicht in die Laboratoriumsliteratur übergegangen, teils den eigenen Erfahrungen entsprungen sind.

Das Prinzip der Anordnung besteht darin, dem Anfänger in allererster Linie die Anschauung des Gegenstandes der Elektrochemie an der Hand eigener Experimente zu übermitteln, während er später, nachdem er gewohnt ist mit dem ihm zunächst Fremd-

artigen umzugehen, an der Hand der erwähnten Hilfsbücher die exakte Handhabung der elektrochemischen Methodik erfahrungsgemäss ungemein rasch und leicht erlernt.

Aus diesem Grunde ist eine Auswahl des Stoffes so getroffen, dass nur Arbeiten aufgenommen sind, welche die Anwendung irgend einer besonderen Art des Experimentierens veranschaulichen, während Wiederholungen derselben Operation an mehreren Gegenständen thunlichst vermieden wurden.

Die praktischen Handgriffe, die Beschreibung der Instrumente ist stets an der Stelle, an welcher sie zuerst vorkommen, zwischen den Übungen eingestreut, und es ist darauf Bedacht genommen, den Elektrochemiker so zu erziehen, dass er mit möglichst einfachen Hilfsmitteln auskommt, von denen eine Reihe im Laboratorium selbst hergestellt werden können. Bezüglich der Auswahl käuflicher Apparate glaubte ich es für richtig zu halten, jeweils diejenigen Firmen anzuführen, bei denen die nach hiesiger Erfahrung bewährtesten und gleichzeitig relativ preiswürdigsten zu beziehen sind, so dass es demjenigen, der es wünscht, möglich ist, nach den Angaben im Buche das hiesige Praktikum völlig zu reproduzieren.

Nicht ganz ohne Sorge übergebe ich das „Elektrochemische Praktikum“ der Öffentlichkeit. Wenngleich ich eine nunmehr fast fünfjährige Bewährung desselben im hiesigen Laboratorium abgewartet habe, ehe ich es ausgab, so sind mir selbst genug Mängel daran bekannt, welche erst durch weitere Erfahrungen am Objekt und an den Studierenden behoben werden können. Möge dem Büchlein beschieden sein, wie es an der Hand des praktischen Unterrichts entstanden ist, sich weiter an diesem zu entwickeln. Ich bitte deswegen alle Fachgenossen, welche sich desselben bei der Abhaltung ihrer Übungen bedienen wollen, mir ihre Er-

fahrungen und etwaige Verbesserungen freundlichst zukommen zu lassen.

An dem Zustandekommen des „Elektrochemischen Praktikums“ ist die Verlagsbuchhandlung mit rastlosem Eifer thätig gewesen. Es sei mir gestattet, derselben auch an dieser Stelle für ihr vielfach bewiesenes Entgegenkommen und für ihr lebhaftes Interesse daran meinen besten Dank auszusprechen. Ferner bin ich zu Danke verpflichtet, meinen Assistenten den Herren Dr. R. Suchy, Dr. J. Siegrist und Dr. G. Auerbach, welche mich bei der Anfertigung der Zeichnungen und Abbildungen, die zum grössten Teil eigens für diesen Zweck hergestellt wurden, in zuvorkommendster Weise unterstützt haben.

Zürich, Pfingsten 1901.

Richard Lorenz.

Inhaltsverzeichnis.

I. Teil. Vorübungen.

		Seite
1.	Das Ampèremeter	1
2.	Leitungsdrähte, Klemmschrauben und Kontakte	2
3.	Widerstand von Kupferdrähten	4
4.	Herstellung einer Schaltung	5
5.	Das Kupfervoltameter	10
6.	Übung I. Aichnng eines Ampèremeters mittels eines Kupfervoltameters	11
7.	Die elektrochemischen Äquivalente (Tabelle)	12
8.	Das Knallgasvoltameter nach Oettel	12
9.	Das Eudiometer	13
10.	Übung II. Aichung eines Ampèremeters mittels eines Knallgasvoltameters	14
11.	Reduktion der Gasvolumina auf einen Barometerstand von 760 mm (Lunge)	15
12.	Reduktion der Gasvolumina auf die Temperatur von 0° (Lunge)	16
13.	Tension des Wasserdampfes in Millimeter Quecksilber (Regnault)	18
14.	Platinelektroden	20
15.	Das saure Knallgasvoltameter	21
16.	Übung III. Vergleich des sauren mit dem alkalischen Knallgasvoltameter	22
17.	Die Wheatstonesche Brückenkombination	22
18.	Galvanoskope	24
19.	Widerstände	25
20.	Übung IV. Abgleichung eines Widerstandes	27
21.	Das Mikrometer	28
22.	Widerstände von Nickelin- und Rheotandrähten	29
23.	Maximalbelastung von Nickelin- und Rheotandrähten	30

Seite

24. Manganindrähte 31
25. Widerstände von Manganindrähten 34
26. Induktorium, Telephon und Antiphon 35
27. Übung V. Bestimmung des Widerstandes eines elektrolytischen Troges 36
28. Die Tauchelektrode 37
29. Das Platinieren der Tauchelektrode 38
30. Übung VI. Bestimmung der Widerstandskapazität der Tauchelektrode 39
31. Leitvermögen von Kaliumchlordilösungen 40
32. Übung VII. Auswertung des Widerstandes eines elektrolytischen Troges durch Rechnung 41
33. Das Voltmeter 42
34. Der Gebrauch des Voltmeters als Ampèremeter 45
35. Der Gebrauch des Voltmeters als Widerstand und Ampèremeter 46
36. Die Quecksilberwippe 47
37. Schaltung zum gleichzeitigen Gebrauch des Voltmeters als Voltmeter und als Ampèremeter 49
38. Übung VIII. Der elektrolytische Trog und das Gesetz von Ohm 50
39. Übung IX. Die Bestimmung der Polarisation mit Hilfe eines Voltmeters 52
40. Übung X. Aufnahme einer Energiekurve durch Polarisationsentladung in ein Voltmeter 54
41. Übung XI. Verlauf eines elektrolytischen Vorganges bei konstanter Stromstärke (Elektrolyse von Oxalsäure) . . 56
42. Übung XII. Die Stromdichte 57
43. Das Elektrolysierstativ von Oettel 58
44. Elektrodenhalter von R. Lorenz 58
45. Übung XIII. Benützung der Gasanalyse zur Verfolgung elektrochemischer Reaktionen (nach Oettel) 60
46. Übung XIV. Kochsalzzerlegung mit Diaphragma 64

II. Teil. Präparative Methoden.

47. Übung XV. Darstellung von Kaliumchlorat 68
48. Übung XVI. Darstellung von Kaliumperchlorat 69
49. Einschmelzen von Platindrähten in Glasröhren 69
50. Übung XVII. Darstellung von Kaliumpersulfat 70
51. Übung XVIII. Darstellung von Metallhydroxyden . . . 72
52. Kupronelektroden 73

Seite
53. Übung XIX. Darstellung von Kaliumpermanganat 74
54. Übung XX. Darstellung von Kaliumchromat 74
55. Übung XXI. Darstellung von Plumbisulfat 75
56. Rührvorrichtungen und Elektromotoren 79
57. Übung XXII. Elektrolytische Raffination von Kadmium . 81
58. Übung XXIII. Elektrolytische Raffination von Zink . . . 83
59. Übung XXIV. Elektrolytische Reinigung von Quecksilber . 83
60. Übung XXV. Darstellung von Jodoform 84
61. Übung XXVI. Reduktion von Nitrobenzol zu Azobenzol . 85
62. Übung XXVII. Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid 86
63. Übung XXVIII. Darstellung von Natrium aus geschmolzenem Ätznatron 89
64. Elektrischer Lichtbogenofen 89
65. Übung XXIX. Darstellung von Calciumkarbid 90

III. Teil. Elektroanalyse.

66. Ausführung der Analyse 97

Kupfer.

67. Übung XXX. Fällung des Kupfers aus salpetersaurer oder schwefelsaurer Lösung 101
68. Übung XXXI. Fällung des Kupfers aus ammoniakalischer Lösung 103

Silber.

69. Übung XXXII. Fällung des Silbers aus Cyankaliumlösung 104

Nickel.

70. Übung XXXIII. Fällung des Nickels aus ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von Ammoniumsulfat. 105

Zink.

71. Übung XXXIV. Fällung des Zinks aus Cyankalium-Lösung 107
72. Übung XXXV. Fällung des Zinks aus der Lösung in Ammonoxalat 108

Kadmium.

73. Übung XXXVI. Fällung des Kadmiums aus Cyankalium-Lösung 109
74. Übung XXXVII. Fällung des Kadmiums aus schwefelsaurer Lösung 110
75. Übung XXXVIII. Fällung des Kadmiums aus der Lösung in Ammoniumoxalat 110

Eisen.

76. Übung XXXIX. Fällung des Eisens aus Ammoniumoxalatlösung 111

Seite

Antimon.

77. Übung XL. Fällung d. Antimons aus sulfantimonsaurem Natrium 112

Zinn.

78. Übung XLI. Fällung des Zinns aus der Lösung in Ammonoxalat 113
79. Übung XLII. Fällung des Zinns aus einer Sulfostanatlösung 114

Quecksilber.

80. Übung XLIII. Fällung des Quecksilbers aus salpetersaurer und schwefelsaurer Lösung 116
81. Übung XLIV. Fällung des Quecksilbers aus Cyankaliumlösung 117
82. Übung XLV. Fällung des Quecksilbers aus Schwefelnatriumlösung 117

Blei.

83. Übung XLVI. Fällung des Bleis aus salpetersaurer Lösung 118
84. Elektrolytische Metalltrennungen 119

Gruppe 1.

85. Übung XLVII. Trennung von Kupfer und Blei 120

Gruppe 3.

86, Übung XLVIII. Trennung von Antimon und Zinn 121

Gruppe 4.

87. Übung XLIX. Trennung von Kupfer und Zink 123
88. Übung L. Analyse von Messing 124
89. Übung LI. Trennung von Kupfer und Nickel 125
90. Übung LII. Analyse einer Nickelmünze 124

IV. Teil. Übungen am galvanometrischen Voltmeter (Chemometer).

91. Das Galvanometer von Uppenborn 125
92. Der Kokonfaden 128
93. Die Spiegelablesung 129
94. Reduktion der Skalenablesung auf den Bogen 130
95. Einstellung des Galvanometers 131
96. Bestimmung der Empfindlichkeit des Galvanometers in Ampèreskalenteilen 135
97. Gebrauch des Galvanometers als Voltmeter 137
98. Der Ballastwiderstaud 139
99. Herstellung eines Graphitwiderstandes 140
100. Aichung des Galvanometers als Voltmeter 143

Seite
101. Übung LIII. Herstellung eines Normal-Clark-Elementes . . 144
102. Übung LIV. Herstellung eines Normal-Weston-Elementes . 145
103. Schätzung des inneren Widerstandes von Normalelementen . 147
104. Übung LV. Bestimmung der EMK durch Vergleichung nach Fechner 147
105. Übung LVI. Bestimmung der EMK durch Addition und Subtraktion nach Fechner. 149
106. Der Gefällsdraht 150
107. Übung LVII. Bestimmung der EMK nach dem Kompensationsverfahren mittels des Gefällsdrahtes 153
108. Der Taster 154
109. Kompensationsmethode von Poggendorff 155
110. Übung LIX. Die EMK einer Metallfällung 156
111. Übung LX. Messung einiger Voltakombinationen 158
112. Übuug LXI. Messung einer Konzentrationskette 159
113. Übung LXII. Fällung einiger Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe 160
114. Übung LXIII. Oxydations- und Reduktionsketten 161
115. Die Normalelektrode von Ostwald 162
116. Aichung von Normalelektroden gegeneinander 165
117. Schätzung des Widerstandes von Normalelektroden 165
118. Bestimmung der Stromrichtung im Galvanometerstromkreise 166
119. Regeln zur Bestimmung von Einzelpotentialen mittels der Normalelektrode 167
120. Über die Wahl des Vorzeichens von Einzelpotentialen . . . 169
121. Übung LXIV. Bestimmung einiger Einzelpotentiale mittels der Ostwaldschen Normalelektrode 175
122. Tabellen über absolute Potentiale einzelner Elektroden . . . 176

V. Teil. Der elektrolytische Trog.

123. Übung LXV. Die Überführung der Ionen 186
124. Der Wehrlinsche Elektrolysator 187
125. Spannung, Polarisation und Elektrodenpotentiale während der Elektrolyse 191
126. Übung LXVI. Entladung und Ladung eines Akkumulators 195
127. Übung LXVII. Bestimmung der Zersetzungsspannung . . 196
128. Übung LXVIII. Trennung von Silber und Kupfer durch Innehaltung bestimmter Elektrolysierspannung und Anwendung des Gefällsdrahtes 199
129. Übung LXIX. Beobachtung der stufenweisen Reduktion des Nitrobenzols mit begrenzten Kathodenpotential . . 200

Seite

130. Methode zur Verfolgung eines elektrolytischen Vorganges mit zirkulierendem Elektrolyte seinen physikalischen und chemischen Erscheinungen gemäss (Lorenz u. Wehrlin) 205
131. Methode zur Elektrolyse unter vermindertem Luftdruck (Lorenz u. Wehrlin) 218
132. Gasdichter Elektrodenrührer (W. Löb) 220
133. Elektrolyse mit blanken und mit platinierten Elektroden in der Hitze (F. Haber u. S. Grinberg) 223

I. Teil.

Vorübungen.

1. Das Ampèremeter.

Als Ampèremeter kommen im elektrochemischen Praktikum zweckmässigerweise zunächst nur Instrumente allereinfachster Konstruktion in Verwendung.

Ein einfaches und sehr zweckentsprechendes Instrument ist das nebenstehend abgebildete von Dr. Paul Meyer, Berlin-Rummelsburg. Seine Skala reicht von 0 bis 3 Ampère und ist in $^1/_{10}$ Amp. (von 0,5 Amp. an) geteilt. Das Instrument besteht aus einer Reihe von Drahtwindungen aus dickem Drahte, in denen sich ein excentrisch angebrachter Magnet befindet, nach dessen Bewegung die Stromstärke bemessen wird. Dieselbe ist in empirischer Aichung auf der Skala aufgetragen. An den Klemmen des Instrumentes befinden sich die Zeichen + und —.

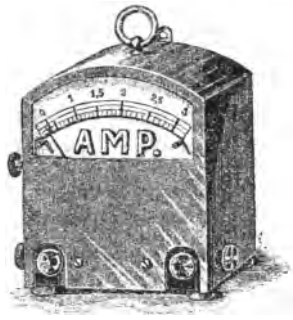


Fig. 1.

Dies bedeutet, dass die +-Klemme mit dem positiven Strome so verbunden werden soll, dass derselbe in der Richtung vom Draht zur Klemme in das Instrument hineinfliesst, und umgekehrt bei der —-Klemme aus demselben wieder herauskommt. Das Nichtbefolgen dieser Vorschrift bewirkt in vielen

Fällen, dass der kleine Magnet in der Spule ummagnetisiert wird, wodurch gerade kein grosser Schaden angerichtet wird. Immerhin suche man dies zu vermeiden.

Bevor man ein gewöhnliches käufliches und empirisch geaichtes Instrument in Gebrauch nimmt, hat man dasselbe zu aichen, dies geschieht am einfachsten mittels eines Kupfervoltameters oder eines Knallgasvoltameters (vgl. 6 und 10).

2. Leitungsdrähte, Klemmschrauben und Kontakte.

Die Leitungsdrähte bestehen aus Kupfer. Für schwache Ströme nimmt man dünne, für starke Ströme dicke Drähte, da sich dieselben sonst durch den Strom zu stark erwärmen. Um eine metallische Berührung der Leitungsdrähte unter sich oder mit anderen Körpern zu verhindern, sind sie mit einem nicht leitenden Überzug von Seide, Baumwolle, Kautschuk oder Guttapercha umwickelt. Zur Verbindung der Leitungsdrähte mit den Metallplatten der Säule oder untereinander können Quecksilbernäpfe dienen, in welche man die amalgamierten Enden der Drähte eintaucht. Das Amalgamieren geschieht dadurch, dass man das mit Schmirgelpapier blank gemachte Ende des Drahtes in etwas Salpetersäure in einem Schälchen und gleich darauf in Quecksilber taucht. Weiter benutzt man zur Verbindung Klemmschrauben, welche je nach dem Zweck z. B. die Formen Fig. 2, $_{1-9}$ haben.

Alle Berührungsstellen zwischen Klemmschrauben und Drähten müssen möglichst blank sein. Die letzteren putzt man mit Schmirgelpapier, die Löcher der ersteren reibt man mit Rund- oder Flachfeilen aus.

Beim Einkauf der Klemmschrauben hat man darauf zu achten, 1. ob die Schrauben derselben sich vollständig in den Körper der Klemmschraube hineinschrauben lassen, so dass der der Schraube gegenüberliegende Boden von ihrer Spitze berührt wird. Ist dies nicht der Fall, so ist die Klemm-

schraube minderwertig, weil sie für die Befestigung von dünnen Drähten versagt. 2. Dass der eben erwähnte Boden des Klemmschraubenloches gerade ist und nicht etwa sich gegenüber der Schraube eine Vertiefung befindet. 3. Dass das Ende der Schraube rund und nicht spitz und scharf

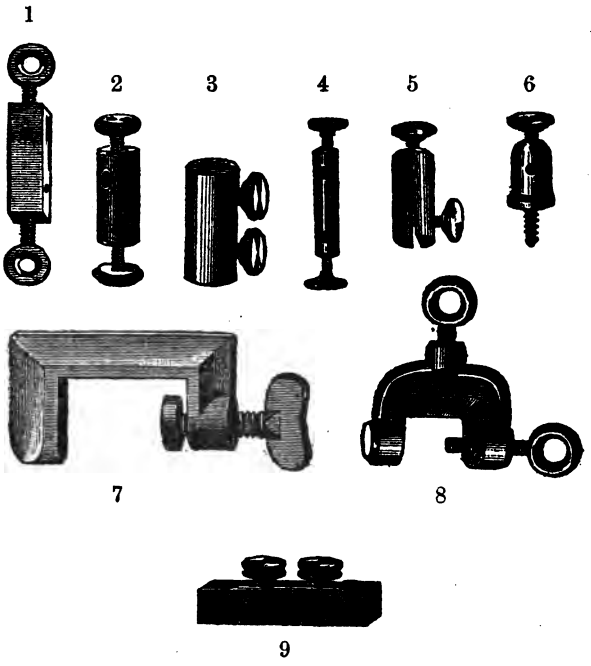


Fig. 2.

sei. Letztere beiden Fehler bewirken ein häufiges Abquetschen und Zerreissen der Drähte an den Kontaktstellen.

Bei Herstellung aller Leitungen, Schaltungen und Klemmenverbindungen achte man auf gute Kontakte, dieselben sind für das elektrochemische Arbeiten ebenso wichtig, wie die Dichtung von Gasschlauch, Glasverbindungen, Korkstopfen etc. beim chemischen Arbeiten!

3. Widerstand von Kupferdrähten.

Tabelle über Gewichte und Widerstand von Kupferdrähten. Kreisförmiger Querschnitt (15° C.); Spez. Gew. = 8,9. 1 m käufliches Kupfer von 1 qmm Querschnitt angenommen zu 0,0166 Ohm.

Durchmesser in mm	Gewicht pro m in g	Widerstand pro m in Ohm	Länge pro Ohm in m	Durchmesser in mm	Gewicht pro m in g	Widerstand pro m in Ohm	Länge pro Ohm in m
0,1	0,070	2,116	0,4763	3,1	67,17	0,002202	454,0
0,2	0,280	0,5294	1,8888	3,2	71,57	0,002067	483,7
0,3	0,630	0,2406	4,1550	3,3	76,12	0,001943	514,5
0,4	1,120	0,1322	7,561	3,4	80,80	0,001831	546,1
0,5	1,747	0,07465	11,82	3,5	85,63	0,001728	578,7
0,6	2,720	0,05880	17,01	3,6	90,59	0,001633	612,3
0,7	3,430	0,04320	23,15	3,7	95,69	0,001546	646,6
0,8	4,480	0,03307	30,23	3,8	100,9	0,001466	682,1
0,9	5,670	0,02613	38,27	3,9	106,3	0,001391	718,8
1,0	7,000	0,02116	47,14	4,0	111,8	0,001322	756,1
1,1	8,458	0,01749	57,16	4,1	117,5	0,001259	794,0
1,2	10,07	0,01470	68,03	4,2	123,3	0,001200	833,0
1,3	11,81	0,01252	79,82	4,3	130,2	0,001144	873,4
1,4	13,70	0,01080	92,57	4,4	135,3	0,001093	914,3
1,5	15,73	0,009409	106,3	4,5	141,5	0,001045	956,4
1,6	17,90	0,008271	120,9	4,6	148,1	0,001000	999,7
1,7	20,20	0,007334	136,3	4,7	154,2	0,000958	1043,6
1,8	22,64	0,006534	153,0	4,8	161,1	0,0009190	1088,1
1,9	25,23	0,005864	170,5	4,9	167,8	0,0008815	1134,4
2,0	26,96	0,005293	188,9	5,0	174,8	0,0008469	1180,8
2,1	30,83	0,004800	208,3	5,5	211,4	0,0006997	1429,1
2,2	33,83	0,004373	228,6	6,0	251,6	0,0005880	1700,5
2,3	36,98	0,004002	249,9	6,5	305,3	0,0005010	1995,8
2,4	40,26	0,003675	272,1	7,0	342,5	0,0004320	2314,6
2,5	43,62	0,003387	295,2	7,5	393,2	0,0003763	2657,4
2,6	47,25	0,003131	319,3	8,0	447,4	0,0003307	3023,8
2,7	50,95	0,002903	344,4	8,5	451,3	0,0002960	3425,3
2,8	54,80	0,002700	370,4	9,0	566,2	0,0002613	3826,8
2,9	58,78	0,002517	397,3	9,5	632,6	0,0002364	4275,0
3,0	62,91	0,002352	425,2	10,0	699,0	0,0002116	4724,2

Der Widerstand von Kupferdrähten bei Änderung der Temperatur berechnet sich nach folgender Formel:

Wenn w_t der Widerstand des Kupfers bei t^0, w_{15} derjenige bei 15^0 ist, so ist

$$w_t = w_{15}\left\{1 + 0{,}003\,718\,(t - 15) - 0{,}00000\,882\,(t-15)^2\right\}.$$

Zur Berechnung ist nur das erste Glied zu benützen.

4. Herstellung einer Schaltung.

Man unterscheidet zwei verschiedene Arten der Schaltung.

1. Parallelschaltung oder Schaltung auf Quantität.

2. Hintereinanderschaltung oder Schaltung auf Spannung (Intensität).

Beide Schaltungsarten sind sowohl anwendbar auf Stromquellen, wie auf Apparate, in denen elektrische Energie verbraucht wird. Fig. 3 stellt die Schaltung (1.) auf Quantität (Parallelschaltung) dar. Die Körper A, B, C, D ... stellen entweder galvanische Elemente oder energieverbrauchende Systeme dar (elektrolytische Tröge, Widerstände, Glühlampen u. dergl.). Handelt es sich um galvanische Elemente (Akkumulatoren etc.), so werden die Körper A, B ... so gestellt, dass ihre gleichnamigen Pole (z. B. alle Anoden) einerseits an die Punkte a, b, c, d ... der Leitung M angelegt werden, andererseits an die Punkte a_1, b_1, c_1 ... der Leitung N. Besitzen z. B. die Körper A, B, C gleiche EMK, so wird dieselbe EMK zwischen den Leitungen M, N thätig sein. In diesem Falle werden sich die EMK der Körper A, B, C nicht summieren, hingegen geschieht dies mit den von ihnen ausgehenden Stromstärken. Je nachdem man nun aus der Leitung M, N Strom entnimmt oder hineinsendet, können z. B. die Akkumulatoren A, B, C etc. geladen oder (in Parallelschaltung) entladen werden. Ebenso wird eine zwischen M und N zirkulierende Stromquantität sich an den Punkten a, a_1; b, b_1; c, c_1 etc. in einzelne Ströme von geringerer Stärke teilen, während gleichzeitig zwischen diesen Punktpaaren überall dieselbe Klemmenspannung herrscht.

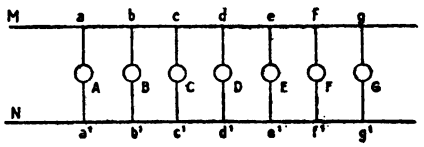


Fig. 3.

Die Stromstärken, die sich zwischen den einzelnen Punktpaaren einstellen, können verschieden sein, sie richten sich

dem Ohm'schen Gesetze gemäss nach den Widerständen (und gegenelektromotorischen Kräften) der Körper $A, B, C \ldots$

Eine Schaltung auf Intensität (Spannung) ist in Fig. 4 dargestellt. In diesem Falle wird, wenn es sich um stromliefernde Systeme handelt, abwechselnd die Anode des Körpers A mit der Kathode des Körpers B und die Anode des Körpers B mit der Kathode des Körpers $C \ldots$ etc. verbunden. In diesem Falle wird durch den Leiter M, N überall eine konstante Stromquantität zirkulieren, während sich die EMK summieren. Innerhalb dieses Schaltungsschemas lassen sich auch einzelne Körper A, B oder C etc. umgekehrt einfügen, z. B. die Anode des Körpers A mit der Anode des Körpers B und die Kathode des Körpers B mit der Kathode des Körpers C verbinden. Derartig geschaltete EMK nennt man gegeneinander geschaltete. Auch hierbei kann der Leiter M, N nur von einer überall konstanten Stromquantität durchflossen werden, während in diesen Fällen einzelne EMK addiert, andere subtrahiert werden.

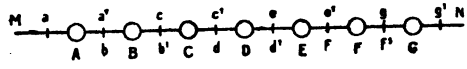


Fig. 4.

Bei dieser Schaltung richtet sich der Spannungsabfall zwischen den Punktpaaren $a\,a_1$; $b\,b_1$; $c\,c_1$ ... nach dem Widerstande der Körper A, B, C ... entsprechend dem Gesetz von Ohm.

In gleicher Weise gestaltet sich die Hintereinander- und Gegeneinanderschaltung von elektrolytischen Trögen. Bei Systemen, in denen EMK nicht auftreten, z. B. Widerständen, Glühlampen etc., sind Hintereinander- und Gegeneinanderschaltung identisch, weil Anode und Kathode derselben gleichwertig sind.

3. Die Schaltungen, welche man in der elektrolytischen Praxis anwendet, sind meistens aus beiden Arten kombiniert. In beistehender Fig. 5 bezeichnet z. B. E eine Stromquelle,

W einen Regulierwiderstand, A ein Ampèremeter, T_1, T_2 zwei elektrolytische Tröge, V_1 und V_2 zwei Voltmeter. In diesem Falle sind die Körper W, A, T_1, T_2, E hintereinander geschaltet, während die Körper V_1 und V_2 gleichzeitig zu den Körpern T_1, T_2 parallel geschaltet sind, und man kann daher am Ampèremeter die den gesamten Stromkreis durchfliessende Stromstärke, an den Voltmetern die Klemmenspannungen, an den Körpern V_1 und V_2 ablesen. — Sind die beiden Körper T_1 und T_2 z. B. Akkumulatoren und sind sie unter sich hintereinander, hingegen im übrigen gegen die Stromquelle E geschaltet, so können sie aufgeladen werden. Wäre hingegen z. B. bloss der Körper T_2 gegen E geschaltet, während sich T_1 in Hintereinanderschaltung befände, so könnte T_1 entladen, T_2 hingegen gleichzeitig geladen werden.

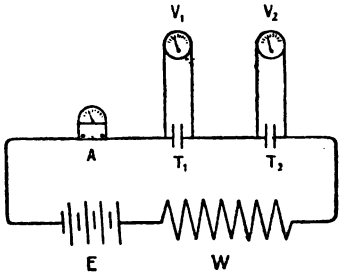


Fig. 5.

4. Ganz allgemein gelten für beliebige Schaltungen die Ohm-Kirchhoff'schen Gesetze. Punkte, in denen mehr als zwei Leiter zusammenstossen, nennt man Verzweigungspunkte. Die Gesetze lauten:

a) Zu jedem Verzweigungspunkte fliesst ebensoviel Elektricität hin, wie von ihm weg.

In der Fig. 6 ist also

$$i_1 + i_3 + i_5 = i_2 + i_4.$$

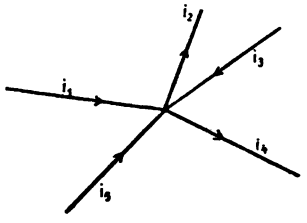


Fig. 6.

An jedem Verzweigungspunkte ist also die Summe der Stromstärke gleich Null, wenn man den abfliessenden Strömen das entgegengesetzte Vorzeichen giebt wie den ankommenden.

Man bezeichnet dies

$$\Sigma(i) = 0.$$

Diese Gleichung heisst die Kontinuitätsgleichung der Stromverzweigungen.

b) Rechnet man in einem beliebigen, in sich geschlossenen Teil der Leitung, die darin vorkommenden elektromotorischen Kräfte und Stromstärken in der einen Richtung positiv, in der anderen negativ, so ist die Summe der Produkte aus den einzelnen Widerständen in die zugehörigen Stromstärken gleich der Summe der elektromotorischen Kräfte.

Man bezeichnet dies

$$\Sigma(i\,w) = \Sigma(e).$$

Diese Gleichung heisst die Leitungsgleichung der Stromverzweigungen.

5. Anwendung der Ohm-Kirchhoff'schen Gesetze.

Aus diesen Gleichungen lässt sich folgende wichtige Anwendung ziehen.

In Fig. 7 haben wir, da in dem Kreise $C\,w_2\,i_2\,F\,i_1\,w_1\,C$ keine elektromotorische Kraft vorhanden ist, wenn wir mit w_1 und w_2 die Widerstände der beiden Strombahnen zwischen C und F, mit i_1 und i_2 die Intensitäten der Ströme in ihnen bezeichnen, nach Satz 1. Für den Punkt:

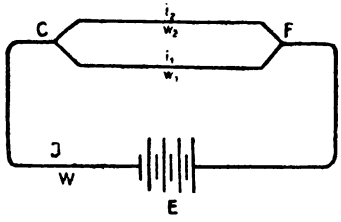


Fig. 7.

$$C \ldots\ldots i_1 + i_2 - J = 0$$

und für den Punkt

$$F \ldots\ldots - i_1 - i_2 + J = 0.$$

Mithin ergiebt sich für den Kreis $C\,w_2\,i_2\,F\,i_1\,w_1\,C$ sowohl aus C, wie aus F berechnet:

$$J = i_1 + i_2.$$

Nach Satz 2. ergiebt sich:

$$i_1\,w_1 - i_2\,w_2 = \Sigma(e) = 0,$$

da $\Sigma(e) = 0$ ist (es ist keine selbständige EMK in diesem Kreis vorhanden). Hiernach ist

$$i_1 w_1 = i_2 w_2 \quad \text{oder} \quad \frac{i_1}{i_2} = \frac{w_2}{w_1}.$$

Für Stromzweige, die von einem Punkte ausgehen und sich in einem zweiten wieder vereinigen, gilt also der Satz:

Die Intensitäten der Zweigströme verhalten sich umgekehrt wie die Widerstände der Zweige.

Setzt man in einer solchen Schaltung J als bekannt voraus, so lassen sich nach den soeben aufgestellten Gleichungen i_1 und i_2 die Teilstromstärken in den Zweigen berechnen. Es wird

$$i_1 = J\frac{w_2}{w_1 + w_2}, \qquad i_2 = J\frac{w_1}{w_1 + w_2}.$$

Betrachtet man die Verzweigung $C\,w_1\,i_1\,F$ als den Hauptzweig, hingegen die Verzweigung $C\,w_2\,i_2\,F$ als Nebenzweig, in der Weise, dass z. B. absichtlich gewünscht wird, dass der gesamte Strom J hauptsächlich durch erstere Verzweigung fliesst, so ergeben obige Gleichungen die Antwort auf die Frage, wie dies bewerkstelligt werden könnte. Wir können hiernach die Stromstärke i_2 bei gegebenem J und gegebenem w_1 dadurch beliebig klein machen, dass w_2 (der Widerstand in diesem Kreise) sehr gross gegen w_1 gemacht wird. Einen derartig eingerichteten Nebenzweig, der nur wenig von der gesamten Stromstärke des Systemes absorbiert, nennt man einen Nebenschluss.

Ferner können wir in obiger Schaltung den Gesamtwiderstand der beiden Verzweigungen berechnen, indem wir die beiden parallel geschalteten Widerstände der Verzweigungen als einen einzigen Widerstand in dem Kreise W, C, F, E, auffassen und voraussetzen, dass nur dieser in dem Kreise vorhanden sei. Dann gilt im gesamten Kreise nach der Leitungsgleichung

$$J\,W = E.$$

Hingegen im Kreise $W\,C\,w_1\,i_1\,F\,E$ nach derselben Gleichung $i_1 w_1 = E$ und im Kreise $W\,C\,w_2\,i_2\,F\,E$ die Gleichung $i_2 w_2 = E$.

Ferner ist nach der Kontinuitätsgleichung:

$$J - i_1 - i_2 = 0$$

und also $\frac{1}{W} = \frac{1}{w_1} + \frac{1}{w_2}$.

Hieraus erhalten wir

$$W = \frac{w_1 w_2}{w_1 + w_2},$$

5. Das Kupfervoltameter.

Das Kupfervoltameter besteht aus einem rechteckigen Glastrog von 15 cm Höhe, 10 cm Länge und 6 cm Breite. Auf die Ränder der beiden Schmalseiten sind zwei Holzklötze aufgesetzt, welche drei Einschnitte parallel zu den breiteren

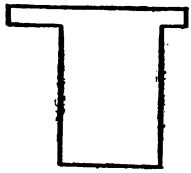


Fig. 8.

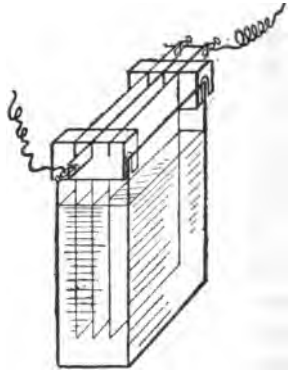


Fig. 9.

Wänden besitzen. Dieselben dienen zum Einhängen der Kupferplatten, welche rechteckig gestaltet sind und an einer der beiden kurzen Seiten zwei Fortsätze haben, die in die Einschnitte der Holzklötze passen. Form der Kupferplatten vergl. beistehende Fig. 8. Man verwendet (Fig. 9) zwei dickere Kupferplatten als zwei (parallel zu schaltende) Anoden und hängt zwischen diese in das Kupfervolta-

meter eine Platte von dünnem Kupferblech als Kathode ein, die solcherweise auf beiden Seiten wirkt und mit der doppelten Fläche in Verwendung tritt. Als Voltameterflüssigkeit verwendet man nach Oettel eine Mischung von

15 g kryst. $CuSO_4$,
5 g konz. H_2SO_4,
5 g Alkohol,
100 g Wasser.

Das eben beschriebene Kupfervoltameter stellt man sich selbst her.

6. Übung I. Aichung eines Ampèremeters mittels eines Kupfervoltameters.

Zur Aichung eines Ampèremeters mittels eines Kupfervoltameters schaltet man die beiden Instrumente hintereinander in denselben Stromkreis, in dem gleichzeitig ein Regulierwiderstand sich befindet. Man beachte hierbei die Stromrichtung im Voltameter, sowie unter Umständen im Ampèremeter. Zur Einstellung der gewünschten Stromstärke bedient man sich im Kupfervoltameter einer Hilfskathode von gleichen Dimensionen wie die gewogene Kathode. Nachdem die Stromstärke eingestellt ist, wird die Hilfskathode durch die gewogene Kathode ersetzt und gleichzeitig die Zeit zu Beginn des Versuches notiert. Während des Versuches kontrolliert man die Konstanz des Stromes durch wiederholte Ablesungen des Ampèremeters. Die Dauer des Versuches bemisst man in der Weise, dass man vorher die Zeit berechnet, welche bei der gegebenen Stromstärke erforderlich ist, um eine für die Wägung passende Menge Kupfer abzuscheiden. Zur Beendigung des Versuches wird die Zeit notiert, die Kathode herausgenommen, mit Wasser und Alkohol abgespült und der Alkohol unter Umschwenken abgebrannt.

Nachdem die Kathode gewogen ist, berechnet man die Stromstärke.

Man wiederholt den Versuch für verschiedene Stromstärken, d. h. für verschiedene Punkte der Skala des Ampèremeters. Die erhaltenen Korrektionen werden auf Koordinatenpapier aufgetragen und eine Korrektionstabelle durch graphische Interpolation ausgearbeitet. Als Ampèremeter kann zu diesem Versuche auch ein über einen bekannten passenden Widerstand geschaltetes Voltmeter dienen (vergl. 34).

7. Die elektrochemischen Äquivalente

nach Kohlrauch-Holborn.

Kationen	E mg/Amp. sec.	Anionen	E mg/Amp. sec.
H	0,01044	Cl	0,3673
K	0,4055	OH	0,1762
Ag	1,118	NO_3	0,6417
$^1/_2$ Zn	0,3388	C_2H_3O	0,6114
$^1/_2$ Cu	0,3294	$^1/_2$ SO_4	0,4976
$^1/_3$ Fe	0,2902		
$^1/_2$ Pb	1,0718.		

8. Das Knallgasvoltameter nach Oettel.

Man unterscheidet saure und alkalische Knallgasvoltameter. In der elektrochemischen Praxis haben sich bisher ausschliesslich letztere bewährt und es eignet sich zum Gebrauche ganz besonders das alkalische Knallgasvoltameter nach Oettel.

Dasselbe besteht aus einem cylindrischen, starkwandigen Glasgefäss von ca. 14 cm Höhe und 6 cm innerem Durchmesser, welcher durch einen Kautschukstopfen luftdicht verschlossen ist (Fig. 10). Derselbe hat drei Bohrungen, in welche die Zuleitungsdrähte zu den cylindrisch gebogenen Nickelelektroden

und ein kurzes, gerades Gasableitungsrohr eingedichtet sind. Auf das Gasableitungsrohr ist mit kurzem Gummistück ein enges, langes, gebogenes Glasrohr aufgesetzt, durch welches das entwickelte Knallgas unter das Eudiometer geleitet wird. — Die Elektroden sind konzentrisch angeordnet und werden vor Kurzschluss dadurch geschützt, dass am Boden des Gefässes ein kleines Glasschälchen eingesetzt wird, dessen Wand den Raum zwischen den beiden Elektroden ausfüllt.

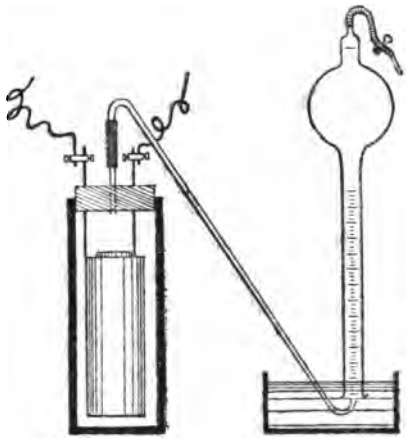


Fig. 10.

Die Füllung besteht aus chlorfreier Natronlauge von ca. 15 % NaOH. Man stellt sich das alkalische Knallgasvoltameter nach obigen Angaben selbst her.

9. Das Eudiometer.

Als Eudiometer verwendet man eine in seinem oberen Teil zu einer Kugel erweiterte Röhre (s. Fig. 10), die ferner in ihrem oberen Ende in eine Spitze ausläuft, so dass Schlauch und Quetschhahn daran angebracht werden können. Über der Kugel befindet sich ein einfacher Teilstrich, während das cylindrische Rohr unterhalb der Kugel an seinem unteren Ende geaicht ist. Das Volumen des Eudiometers ist am besten in der Weise abgepasst, dass es gerade der Gasentwickelung von 10 Ampèreminuten entspricht, die ca. 120 ccm beträgt. Bei seinem Gebrauche wird das Eudiometer über einer pneumatischen Wanne, die mit Wasser angefüllt ist, aufgestellt, der Quetschhahn geöffnet und das Wasser in das

Eudiometer bis zur oberen Marke angesogen. Hierauf wird der Quetschhahn verschlossen und das Eudiometer steht zum Auffangen des Gases bereit. Derartige Eudiometer lässt man sich beim Glasbläser nach Angabe anfertigen.

10. Übung II. Aichung eines Ampèremeters mittels eines Knallgasvoltameters.

Man schaltet in denselben Stromkreis hintereinander: einen Regulierwiderstand, das Knallgasvoltameter und das Ampèremeter (oder das statt dessen dienende Voltmeter, vergl. 34). Das Gasentbindungsrohr des Voltameters wird in eine pneumatische Wanne geführt, in welche das Eudiometer eintaucht. Nachdem man durch Ansaugen das Eudiometer bis zur Marke mit Wasser gefüllt hat, stellt man den Strom an und reguliert ihn auf die gewünschte Stärke. Man schiebt nun zu Beginn des Versuches das Gasentbindungsrohr unter die Öffnung des Eudiometers und liest gleichzeitig die Zeit ab. Wenn das Eudiometer bis zu einer passenden Höhe mit Gas gefüllt ist, schiebt man das Gasentbindungsrohr wieder weg und notiert abermals die Zeit. Nach Reduktion des Gases auf 0^0 und 760 Barometerstand berechnet man die Stromstärke.

Ist v_1 das gemessene Gasvolum, b der herrschende Barometerstand, h die Tension des Wasserdampfes bei der beobachteten Temperatur t, so ist das auf den Normalzustand reduzierte Volum v

$$v = v_1 \frac{273 \cdot (b - h)}{760\,(273 + t)}.$$

Beim Ablesen des Eudiometers ist darauf zu achten, ob die Höhe der Wassersäule über dem Niveau des Wassers in der Wanne zu vernachlässigen ist, andernfalls ist dieselbe in Rechnung zu setzen.

Das elektrolytische Äquivalent des Knallgases ist

$$10{,}44 \ {}^{cm^3}/_{Amp.\ min.} \text{ bei } 0^0 \text{ und } 760 \text{ mm}.$$

Für viele Zwecke genügt es, das unreduzierte, bei Zimmertemperatur gemessene Knallgasvolum (in ccm) durch 11 zu dividieren, um die Stromstärke zu erhalten.

11. Reduktion der Gas-Volumina auf einen Barometerstand von 760 mm (Lunge).

(Die am Barometer abgelesene Zahl ist für Temperaturen von 0 bis 12° um 1 mm, für 13 bis 19° um 2 mm, für 20 bis 25° um 3 mm zu vermindern.

760	730	732	734	736	738	740	742	744	746	748	750	752	754	756	758	762	764	766	768	770	760
1	0·961	0·963	0·966	0·968	0·971	0 974	0·976	0·979	0·982	0·984	0 987	0·989	0·992	0·995	0·997	1·003	1·005	1·008	1·011	1·013	1
2	1·921	1·926	1·932	1·937	1·942	1·947	1·953	1·958	1 963	1·968	1·974	1·979	1·984	1 989	1·995	2·005	2·011	2·016	2·021	2·026	2
3	2·882	2·889	2 898	2·905	2·913	2·291	2·929	2·937	2·945	2·953	2·960	2 968	2·976	2 984	2·992	3·007	3·016	3·024	3·032	3·039	3
4	3·812	3·852	3·864	3·874	3·884	3·895	3·905	3·916	3·926	3·937	3·947	3·958	3·968	3·979	3·990	4·010	4·021	4·032	4·042	4·052	4
5	4·808	4·816	4·830	4·842	4·855	4·868	4·882	4·895	4·908	4·921	4·934	4·947	4·960	4·974	4·987	5 013	5·026	5·040	5·053	5·066	5
6	5·763	5·779	5·796	5·810	5·826	5·842	5·858	5·874	5·890	5 905	5·921	5·937	5·952	5·968	5·984	6·016	6·032	6·047	6·063	6 079	6
7	6·724	6·742	6·762	6·779	6·797	6·816	6 834	6·853	6·871	6·889	6·908	6·926	6·944	6·963	6·982	7·018	7·037	7·055	7·074	7·092	7
8	7·684	7·705	7·728	7·747	7·768	7·790	7·810	7 832	7·853	7·874	7·894	7·916	7·936	7·958	7·979	8·021	8·042	8·063	8·084	8·106	8
9	8 645	8·668	8·693	8·716	8·739	8·763	8·787	8·811	8·834	8 858	8 881	8 905	8·929	8·952	8·977	9 023	9·048	9·071	9·095	9 119	9
10	9 61	9·63	9·66	9.68	9·71	9 74	9·76	9·79	9·82	9 81	9·87	9 89	9·92	9 95	9·97	10·08	10 05	10·08	10·11	10·13	10
20	19 21	19 26	19·32	19·37	19·42	19·47	19·53	19·58	19·63	19·68	19·74	19 79	19·84	19·89	19 95	20·05	20·11	20·16	20·21	20·26	20
30	28 82	28·89	28·97	29·05	29·13	29·21	29·29	29·37	29 45	29·53	29·60	29·68	29·76	29·84	29·92	30·07	30·16	30·24	30·32	30·39	30
40	38·42	38.52	38·64	38·74	38 94	38 95	39 05	39·16	39·26	39·37	39·47	39·58	39·68	39·79	39·90	40·10	40 21	40·32	40·42	40·52	40
50	48 03	48·16	48·30	48·42	48·55	48·68	48 82	48·95	49·08	49 21	49 34	49·47	49·60	49·74	49 87	50·13	50·26	50·40	50·53	50·66	50
60	57·63	57·79	57·95	58·10	58·26	58·42	58 58	58·74	58·90	59·05	59·21	59·37	59·52	59·63	59·84	60·16	60 32	60 47	60·63	60·79	60
70	67·24	67·42	67·61	67·79	67·97	68·16	68·34	68·53	68·71	68·89	69·08	69·26	69·44	69·63	69·82	70·18	70·37	70·55	70·74	70 92	70
80	76 84	77·05	77·27	77·47	77·68	77·90	78·10	78·32	78·54	78·73	78·94	79·16	79·36	79·58	79·70	80 21	80·42	80·63	80·84	81·06	80
90	86·45	86·68	86·93	87·16	87 39	87·68	87·87	88·11	88 34	88·58	88·81	89·05	89·29	89·52	89·77	90·23	90·48	90·71	90·95	91·19	90
100	96·05	96·32	96·58	96·84	97·11	97·37	97·96	97·89	98·16	98·42	98·68	98·95	99·29	99·47	99·74	100·26	100·53	100·79	101·05	101·32	100

12. Reduktion der Gasvolumina auf die Temperatur von 0° (Lunge).

ccm bei 0°	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°	11°	12°	13°	14°	15°	0°
1	0·996	0·993	0·989	0·986	0 982	0·978	0·975	0·972	0·968	0·965	0·961	0·958	0·955	0·951	0·948	1
2	1·993	1·985	1·978	1·971	1·964	1·957	1·950	1·943	1·936	1·929	1·923	1·916	1·909	1·903	1·896	2
3	2·989	2·978	2·967	2·957	2·946	2·936	2·925	2·915	2·904	2·894	2 884	2·874	2·864	2 854	2·844	3
4	3·985	3·971	3·956	3 942	3·928	3·914	3·900	3·886	3·872	3·859	3·845	3·832	3·818	3·805	3·792	4
5	4·982	4·964	4·946	4·928	4·910	4·893	4·875	4·858	4·841	4·824	4·807	4·790	4·773	4·757	4·740	5
6	5·978	5·956	5·935	5·913	5·892	5·871	5·850	5·830	5·809	5·788	5·768	5·747	5·728	5·708	5·688	6
7	6·974	6.949	6·924	6·899	6·874	6·850	6 825	6·801	6·777	6·753	6·729	6·705	6·682	6·659	6·636	7
8	7·970	7·942	7·913	7 885	7·856	7·828	7·800	7·773	7·745	7 718	7·690	7·663	7·637	7·610	7·584	8
9	8·967	8·934	8·902	8·870	8·838	8·807	8·775	8·744	8·713	8·682	8·652	8·621	8·591	7·562	8·532	9
10	9·963	9·927	9·891	9·856	9·820	9·785	9·750	9·716	9 681	9·647	9·613	9·579	9·546	9·513	9·480	10
20	19·93	19·85	19·78	19·71	19·64	19·57	19·50	19·43	19·36	19·29	19·23	19·16	19·09	19·03	18·96	20
30	29·89	29·78	29·67	29·57	29·46	29·36	29·25	29 15	29·04	28·94	28·84	28·74	28·64	28·54	28·44	30
40	39·85	39·71	39·56	39·42	39·28	39·14	39·00	38·86	38·72	38·59	38·45	38·32	38 18	38·05	37·92	40
50	49·82	49·64	49·46	49·28	49·10	48·93	48 75	48·58	48·41	48·24	48·07	47·90	47·73	47·57	47·40	50
60	59·78	59·56	59·35	59·13	58·92	58·71	58·50	58·30	58·09	57·88	57·68	57·47	57·28	57·08	56·88	60
70	69·74	69·49	69·24	68·99	68·74	68·50	68·25	68·01	67·77	67·53	67·29	67·05	66·82	66·59	66·36	70
80	79·70	79·42	79·13	78·85	78·56	78·28	78·00	77·73	77·45	77·18	76·90	76·63	76·37	76·10	75·84	80
90	89·67	89·34	89·02	88·70	88·38	88·07	87·75	87·44	87·13	86·82	86·52	86·21	85·92	85·62	85·32	90
100	99 53	99·27	98·91	98·56	98·20	97·87	97·50	97·19	96·81	96·47	96·13	95·79	95·46	95·13	94·80	100

ccm bei 0°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	0°
1	0·945	0·941	0·938	0·935	0·932	0·929	0·926	0·922	0·919	0·916	0·913	0·910	0.907	0·904	1
2	1·889	1·883	1·876	1·869	1·864	1·857	1·851	1·845	1·839	1·832	1·826	1·820	1·814	1·808	2
3	2·834	2·824	2·815	2·805	2·795	2·786	2·777	2·767	2·758	2·749	2·739	2·730	2·721	2·712	3
4	3·779	3·766	3·753	3·740	3·727	3·714	3·702	3·690	3·677	3·665	3·652	3·640	3·628	3·616	4
5	4·724	4·707	4·691	4·675	4·659	4·643	4·628	4·612	4·597	4·581	4·566	4·551	4·535	4·520	5
6	5·668	5·648	5·629	5·609	5·591	5·572	5·553	5·534	5·516	5·497	5·479	5·461	5·442	5·424	6
7	6·613	6·590	6·567	6·544	6·523	6·500	6·479	6·457	6·435	6·413	6·392	6·371	6·349	6·328	7
8	7·558	7·531	7·506	7·479	7·454	7·429	7·404	7·379	7·354	7·330	7·305	7·281	7·256	7·232	8
9	8·502	8·472	8·444	8·414	8·386	8·357	8·330	8·302	8·274	8·246	8·218	8·191	8·163	8·136	9
10	9·447	9·414	9·382	9·349	9·318	9·286	9·255	9·224	9·193	9·162	9·131	9·101	9·070	9·040	10
20	18·89	18·83	18·76	18·69	18·64	18·57	18·51	18·45	18·39	18·32	18·26	18·20	18·14	18·08	20
30	28·34	28·24	28·15	28·05	27·95	27·86	27·77	27·67	27·58	27·49	27·39	27·30	27·21	27·12	30
40	37·79	37·66	37·53	37·40	37·20	37·14	37·02	36·90	36·77	36·65	36·52	36·40	36·28	36·16	40
50	47·24	47·07	46·91	46·75	46·59	46 43	46·28	46·12	45·97	45·81	45·66	45·51	45·35	45·20	50
60	56·68	56·48	56·29	56·09	55·91	55·72	55·53	55·34	55·16	54 97	54·79	54·61	54·42	54 24	60
70	66·13	65·90	65·67	65·44	65·23	75·00	64·79	64·57	64·35	64·13	63·92	63·71	63·49	63·28	70
80	75·58	75·31	75·06	74·79	74·54	74·29	74·04	73·79	73·54	73·30	73·05	72·81	72·56	72·32	80
90	85·02	84·72	84·44	84·14	83·86	83·57	83·30	83·02	82·74	82·46	82·18	81·91	81 63	81·36	90
100	94·47	94·14	93·82	93·49	93·18	92·86	92·55	92·24	91·93	91·62	91·31	91·01	90·70	90·40	100

13. Tension des Wasserdampfes in Millimeter Quecksilber für die Temperaturen von — 2° bis + 35° C., nach Regnault.

(Bunsen, Gasometrische Methoden. II. Auflage. p. 357.)

° C.	Tension	° C.	Tension	° C.	Tension	° C.	Tension
°	mm	°	mm	°	mm	°	mm
— 2·0	3·955	+ 2 3	5·416	+ 6·6	7·292	+ 10·9	9·728
1·9	3·985	2·4	5·454	6·7	7·342	11·0	9·792
1·8	4·016	2·5	5·491	6·8	7·392	11·1	9·857
1·7	4·047	2·6	5·530	6·9	7·442	11·2	9·923
1·6	4·078	2·7	5·569	7·0	7·492	11·3	9·989
1·5	4·109	2·8	5·608	7·1	7·544	11·4	10·054
1·4	4·140	2·9	5·647	7·2	7·595	11·5	10·120
1·3	4·171	3·0	5·687	7·3	7·647	11·6	10·187
1·2	4·203	3·1	5·727	7·4	7·699	11·7	10·255
1·1	4·235	3·2	5·767	7·5	7·751	11·8	10·322
1·0	4 267	3·3	5·807	7·6	7·804	11·9	10·389
0·9	4·299	3·4	5·848	7·7	7·857	12·0	10·457
0·8	4·331	3·5	5·889	7·8	7·910	12 1	10·526
0·7	4·364	3·6	5·930	7·9	7·964	12·2	10·596
0·6	4·397	3·7	5·972	8·0	8·017	12·3	10·665
0·5	4·430	3·8	6·014	8·1	8·072	12·4	10·734
0·4	4·463	3·9	6·055	8·2	8·126	12·5	10·804
0·3	4·497	4·0	6·097	8·3	8·181	12·6	10·875
0·2	4·531	4·1	6·140	8·4	8·236	12·7	10·947
0·1	4·565	4·2	6·183	8·5	8·291	12·8	11·019
0·0	4·600	4·3	6·226	8·6	8·347	12·9	11·090
+ 0·1	4·633	4·4	6·270	8·7	8·404	13·0	11·162
0·2	4·667	4·5	6 313	8·8	8·461	13·1	11·235
0·3	4·700	4·6	6·357	8·9	8 517	13·2	11·309
0·4	4·733	4·7	6·401	9·0	8·574	13·3	11·383
0·5	4·767	4·8	6·445	9·1	8·632	13 4	11·456
0·6	4·800	4·9	6·490	9·2	8·690	13·5	11·530
0·7	4·836	5·0	6·534	9·3	8·748	13·6	11·605
0·8	4·871	5·1	6·580	9 4	8 807	13·7	11·681
0·9	4·905	5·2	6·625	9·5	8·865	13·8	11·757
1·0	4·940	5·3	6·671	9·6	8·925	13·9	11·832
1·1	4·975	5·4	6·717	9·7	8 985	14·0	11·908
1·2	5·011	5·5	6·763	9·8	9·045	14·1	11·986
1·3	5·047	5·6	6·810	9 9	9·105	14·2	12·064
1·4	5·082	5·7	6·857	10·0	9·165	14·3	12·142
1·5	5·118	5·8	6·904	10·1	9·227	14 4	12·220
1·6	5·155	5·9	6·651	10·2	9·288	14·5	12·298
1·7	5·191	6·0	6 998	10·3	9·350	14·6	12·378
1·8	5·228	6·1	7·047	10·4	9·412	14·7	12·458
1·9	5·265	6·2	7·095	10·5	9·474	14·8	12·538
2·0	5·302	6·3	7·144	10·6	9·537	14·9	12·619
2·1	5·340	6·4	7·193	10·7	9·601	15·0	12·699
2·2	5·378	6·5	7·242	10·8	9 665	15·1	12·781

° C.	Tension	° C.	Tension	° C.	Tension	° C.	Tension
°	mm	°	mm	°	mm	°	m
+ 15·2	12·864	+ 20·3	17·717	+ 25·4	24·119	+ 30·5	32·463
15·3	12·947	20·4	17·826	25·5	24·261	30·6	32·650
15·4	13·029	20·5	17·935	25·6	24·406	30·7	32·837
15·5	13·112	20·6	18·047	25·7	24·552	30·8	33·026
15·6	13·197	20·7	18·159	25·8	24·697	30·9	33·215
15·7	13·281	20·8	18·271	25·9	24·842	31·0	33·405
15·8	13·366	20·9	18·383	26·0	24·988	31·1	33·596
15·9	13·451	21·0	18·495	26·1	25·138	31·2	33·787
16·0	13·536	21·1	18·610	26·2	25·288	31·3	33·980
16·1	13·623	21·2	18 724	26·3	25·438	31·4	34·174
16·2	13·710	21·3	18·839	26·4	25·588	31·5	34·368
16·3	13·797	21·4	18·954	26·5	25·738	31·6	34·564
16·4	13·885	21·5	19·069	26·6	25·891	31·7	34·761
16·5	13·972	21·6	19·187	26·7	26·045	31·8	34·959
16·6	14·062	21·7	19·305	26·8	26·198	31·9	35·159
16·7	14·151	21·8	19·423	26·9	26·351	32·0	35·359
16·8	14·241	21·9	19·541	27·0	26·505	32·1	35·559
16·9	14·331	22·0	19·659	27·1	26·663	32·2	35·760
17·0	14·421	22·1	19·780	27·2	26·820	32·3	35·962
17·1	14·513	22·2	19·901	27·3	26·978	32·4	36·165
17·2	14·605	22·3	20·022	27·4	27·136	32·5	36·370
17·3	14·697	22·4	20·143	27·5	27·294	32·6	36·576
17·4	14·790	22·5	20·265	27·6	27·455	32·7	36·783
17·5	14·882	22·6	20·389	27·7	27·617	32·8	36·991
17·6	14·977	22·7	20·514	27·8	27·778	32·9	37·200
17·7	15·072	22·8	20·639	27·9	27·939	33·0	37·410
17·8	15·167	22·9	20·763	28·0	28·101	33·1	37·621
17.9	15·262	23·0	20·888	28·1	28·267	33·2	37·832
18·0	15·357	23·1	21·016	28·2	28·433	33·3	38·045
18·1	15·454	23·2	21·144	28·3	28·599	33·4	38·258
18·2	15·552	23·3	21·272	28·4	28·765	33·5	38·473
18·3	15·650	23·4	21·400	28·5	28·931	33·6	38·689
18·4	15·747	23·5	21·528	28·6	29·101	33·7	38·906
18·5	15·845	23·6	21·659	28·7	29·271	33·8	39·124
18·6	15·945	23·7	21 790	28·8	29·441	33·9	39·344
18·7	16·045	23·8	21·921	28·9	29·612	34·0	39·565
18·8	16·145	23·9	22·053	29·0	29·782	34·1	39·786
18·9	16·246	24·0	22·184	29·1	29·956	34·2	40·007
19·0	16·346	24·1	22·319	29·2	30·131	34·3	40·230
19·1	16·449	24·2	22·453	29·3	30·305	34·4	40·455
19·2	16·552	24·3	22·588	29·4	30·479	34·5	40·680
19·3	16·655	24·4	22·723	29·5	30·654	34·6	40·907
19·4	16·758	24·5	22·858	29·6	30·833	34·7	41·135
19·5	16·861	24·6	22·996	29·7	31·011	34·8	41·364
19·6	16·967	24·7	23·135	29·8	31·190	34·9	41·595
19·7	17·073	24·8	23·273	29·9	31·369	35·0	41·827
19·8	17·179	24·9	23·411	30·0	31·548		
19·9	17·285	25·0	23·550	30·1	31·729		
20·0	17·391	25·1	23·692	30·2	31·911		
20·1	17·500	25·2	23·834	30·3	32·094		
20·2	17·608	25·3	23·976	30·4	32·278		

14. Platinelektroden.

Für viele anodische Vorgänge, bei welchen unangreifbare Elektroden angewendet werden sollen, ist man genötigt, auf das Platin zurückzugreifen. Platinanoden werden bei Zimmertemperatur von keiner Lösung während der Elektrolyse merklich angegriffen, auch von solchen, welche Halogene entwickeln, nicht in übergrossem Maasse.

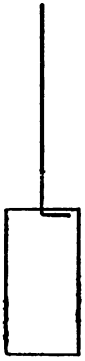


Fig. 11.

Für viele Zwecke sind statt reiner Elektroden solche von Platiniridium vorzuziehen. Die Platinelektroden werden in Form von dünnen Blechen von ca. 2 cm × 5 cm verwendet, an welche behufs Stromzufuhr ein Platindraht befestigt ist. Die Befestigung eines Platindrahtes an ein Blech soll niemals durch Verlötung geschehen, auch nicht, wenn als Lötmaterial Gold angewendet werden würde. Vielmehr wird Platin mit Platin stets durch den Vorgang des „Anschweissens“ verbunden.

Zum Anschweissen fasst man Elektrode und Draht, in der richtigen Stellung zu einander, mit einer Pincette und hält sie über einen kleinen Amboss in eine schief auf diesen herabgeneigte Gebläseflamme, wobei zu beachten ist, dass der Amboss soweit vorgewärmt sein muss, dass kein Kondensationswasser sich auf demselben mehr niederschlägt. Sobald Blech und Draht in lebhaftes Glühen an der Stelle gekommen sind, an welcher sie verbunden werden sollen,

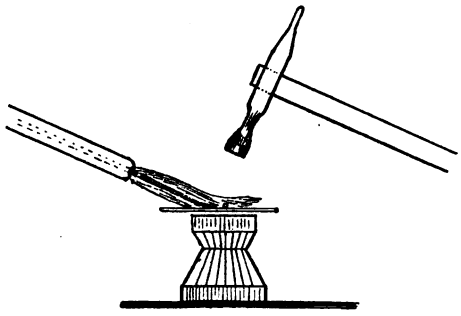


Fig. 12.

führt man einen kräftigen aber kurzen Hammerschlag mit einem kleinen Hämmerchen auf dieselbe, wobei zugleich das Blech auf den Amboss durch den Hammer aufgestossen wird. Sollte die Schweissung nicht genügend sein, so lüftet man das Blech wieder von dem Amboss, indem man es aufhebt, macht es abermals glühend und führt abermals einen Hammerschlag auf die glühende Stelle. Die Operation gelingt am besten dann, wenn man den heissesten Punkt der Gebläseflamme so einstellt, dass er sich etwa 3—4 mm über dem Amboss befindet und das Blech ebenfalls so weit über den Amboss hält. Durch den Hammer wird es von selbst auf den Amboss aufgestossen.

Fig. 13.

Das Anschweissen eines Drahtes an ein Platinblech erfolge stets (wie in Fig. 11) so, dass der Draht rechtwinklig umgebogen ist und die Schweissstelle dem Rande des Bleches parallel geht, nicht aber (vergl. Fig. 13) in der Art, dass die Schweissstelle in die Fläche des Bleches hineinragt, da in letzterem Falle beim Abbrechen der Drähte leicht aus den Blechen Löcher ausgebrochen werden, wodurch ein grösserer Verbrauch an Platinblechen entsteht.

15. Das saure Knallgasvoltameter.

Man stellt sich ein saures Knallgasvoltameter in derselben Weise wie ein alkalisches dar, indem man nur die Nickelelektroden durch Platinelektroden und die Natronlauge durch Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,3 (30 %) ersetzt.

Das saure Knallgasvoltameter giebt meist unrichtige Werte, da Ozon und Überschwefelsäure gebildet werden.

16. Übung III. Vergleich des sauren mit dem alkalischen Knallgasvoltameter.

Man überzeuge sich von den Abweichungen beider Knallgasvoltameter durch eine besondere Versuchsserie. Man schaltet die beiden Voltameter hintereinander in den gleichen Stromkreis und beobachtet, welche Abweichungen in ihren Angaben bei verschiedenen Stromstärken eintreten.

17. Die Wheatstonesche Brückenkombination.

Verbindet man die beiden Zweige, in die sich ein Strom teilt, $a\,b\,c$ und $a\,d\,c$ durch einen Querdraht $b\,d$, die sogenannte Brücke, so erhält man die sogenannte Wheatstonesche Drahtkombination. Nach den Kirchhoffschen Sätzen ist für die beiden Kreise (Fig. 14) $a\,b\,d$ und $b\,c\,d$

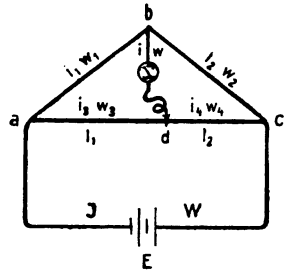


Fig. 14.

$$i_1 w_1 + i w - i_3 w_3 = 0,$$
$$i_2 w_2 - i_4 w_4 - i w = 0;$$
$$i_1 - i - i_2 = 0, \quad i_3 + i - i_4 = 0.$$

Ist $i = 0$, d. h. fliesst durch den Draht $b\,d$ kein Strom, so ist $i_1 = i_2$, $i_3 = i_4$ und: 1. $i_1 w_1 = i_3 w_3$, 2. $i_2 w_2 = i_2 w_2$, also durch Division von 1. und 2.

$$w_1 : w_2 = w_3 : w_4.$$

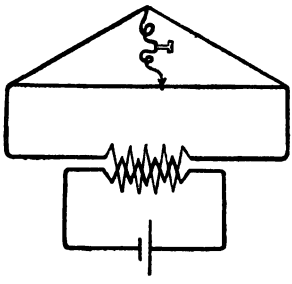


Fig. 15.

Ist $a\,d\,c$ ein kalibrierter Draht, so verhalten sich auf diesem die Stücke $a\,d = l_1$ und $d\,c = l_2$ wie $w_3 : w_4$,

$$l_1 : l_2 = w_3 : w_4.$$

Man verwendet daher als Leiterstück $a\,d\,c$ einen über einen Meterstab mit Millimeterteilung ausgespannten Draht, auf dem ein zweckmässig eingerichteter Schleifkontakt verschiebbar ist, die sogenannte Messbrücke oder Messlatte.

Die Wheatstonesche Brückenkombination kann mit Gleichstrom oder mit Wechselstrom betrieben werden. In ersterem Falle dient als Stromquelle E ein Akkumulator, in letzterem Falle ein kleines Induktorium, das mit einem Akkumulator betrieben wird (siehe Fig. 15).

An Stelle von w_1 (Fig. 14) wird der zu messende Widerstand geschaltet, an Stelle von w_2 kommt ein bekannter Widerstand zu liegen (Stöpselrheostat oder selbstgefertigte Widerstandsspule). Alle Zuleitungsdrähte und Verbindungsdrähte zwischen den einzelnen Widerständen und Teilen der Schaltung müssen möglichst kurz und stark gemacht werden.

Zur Erkennung der Stromlosigkeit des Stückes $b\,d$ wird in dasselbe bei Widerstandsmessungen mit Gleichstrom ein kleines Galvanoskop (Nullinstrument) geschaltet (Fig. 14), bei Anwendung von Wechselstrom ein Telephon (Fig. 15).

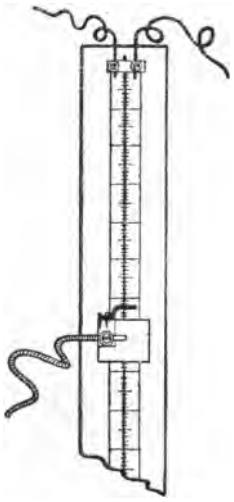


Fig. 16.

Die Messlatte (Fig. 16) besteht aus einer kräftigen Holzleiste aus geradem, sich nicht werfendem Holze, auf welche ein Massstab von 500 mm aufgeschraubt ist. Genau mit den Enden des Massstabes abschliessend sind zwei Kupfer- (oder Messing-) Backen aufgeschraubt, auf welche abermals je eine gleiche Kupfer- oder Messingbacke befestigt werden kann. Der Widerstandsdraht wird zwischen die Backen eingeklemmt. Über dem Massstabe schleift ein Holzschlitten, der mit einer Messingschneide versehen ist, die auf dem Drahte als Schleifkontakt wirkt. Letztere trägt eine Klemmschraube, um den Kontakt mit dem Widerstande zu vermitteln. Die Messlatten, wie sie im hiesigen Laboratorium verwendet werden, werden in solider Ausführung und zu billigem Preise von J. Jöge, Mechaniker, Zürich V, Zeltweg, geliefert.

Bei Ausführung ausserordentlich genauer Messungen muss die Brücke ausserordentlich exakt konstruiert sein, man bedient sich dann für Gleichstrom eines Galvanometers als Galvanoskop, an dieser Stelle sei nur auf die einfacheren Messungen Rücksicht genommen.

18. Galvanoskope.

Es kann je nach der gewünschsten Empfindlichkeit jedes beliebige käufliche Galvanoskop verwendet werden.

Fig. 17. 1/3 n. Gr.

Für Versuche der einfachsten Art empfiehlt sich das Vertikal-Galvanoskop (Reichspostmodell) von Hartmann & Braun (Frankfurt a. M.).

Nr. 515, Vertikal-Galvanoskop mit Λ-förmigem Magnet in Spitzen gelagert, auf Palisanderbrettchen montiert; Gehäuse ganz aus Messing, Skale auf Glas geätzt. In zwei Ausführungen: 1. Mit ungefähr 100 Ohm, 2. Mit ungefähr 700 Ohm. Empfindlichkeit bei höherem Widerstand: 1° Ausschlag (1/10 Intervall) = 0.00006 Amp.

Fig. 18.

Das folgende Instrument von Hartmann & Braun leistet für die allermeisten Zwecke Genüge:

Nr. 536, einfaches Galvanometer mit beweglicher Spule, letztere mittels Stahlspitzen in Steinen gelagert, mit Arretierung und Taster versehen; bequem transportabel und überall ohne wei-

teres aufstellbar. Ablesung an einem Zeiger über in Grade geteilter Papierskale. Messingdose und Holzfuss, Empfindlichkeit bei ca. 50 Ohm Spulenwiderstand: $1^0 = 0.000025$ Amp.

Nr. 536a, dasselbe Instrument in etwas niederer Bauart — statt sechs Magnete nur drei — daher noch bequemer transportabel. Empfindlichkeit bei ca. 10 Ohm Spulenwiderstand: $1^0 = 0.00005$ Amp.

19. Widerstände.

Die Widerstände für einfachere Zwecke werden am besten selbst hergestellt (vergl. den folgenden Absatz).

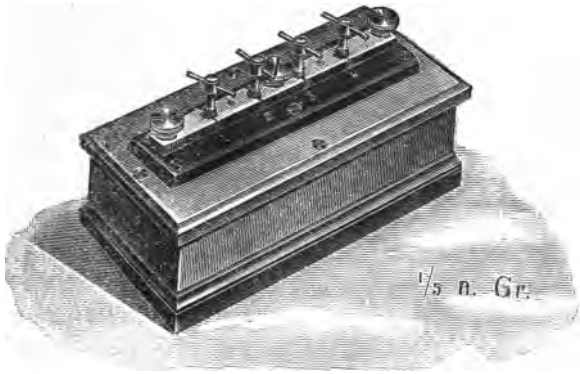


Fig. 19.

Als ursprünglichen Vergleichswiderstand und für feinere Zwecke benutzt man die käuflichen Widerstandskästen des Handels: Stöpselrheostat (siehe Fig. 19).

Man wählt einen solchen mit den Widerständen

1, 10, 100, 1000.

Dieselben sind meist im Handel nicht vorrätig, werden jedoch auf Bestellung geliefert.

Um sich selbst Widerstände herzustellen, lässt man vom Drechsler Spulen von beistehender Form verfertigen (Fig. 20).

Dieselben verwendet man für gewöhnliche Widerstände, welche grössere Drahtlängen erfordern.

Kleine Widerstände aus kurzen Stücken eines ziemlich

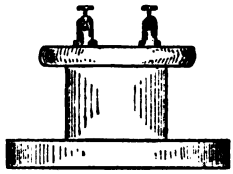


Fig. 20.

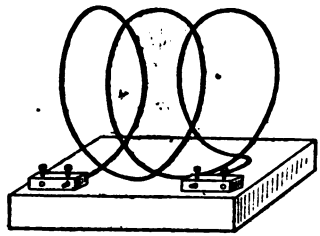


Fig. 21.

starken Drahtes montiert man am besten auf ein Holzbrettchen, das zwei Endklemmen aus Messing trägt. (Fig. 21.)

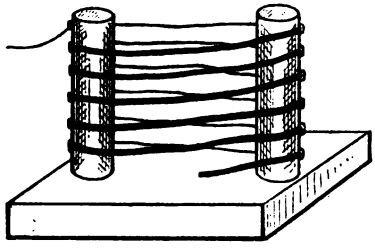


Fig. 22.

Widerstände von 1 Ω, welche mit grosser Stromstärke beansprucht werden sollen, das sind meist solche, die als Nebenschluss zu einem als Ampèremeter verwendeten Voltmeter gebraucht werden, verfertigt man in der aus Fig. 22 ersichtlichen Weise. Der Draht wird um zwei auf einem Brett von 10×30 cm befestigte, 20 cm hohe Holzsäulen gewickelt und jede Windung dort, wo sie

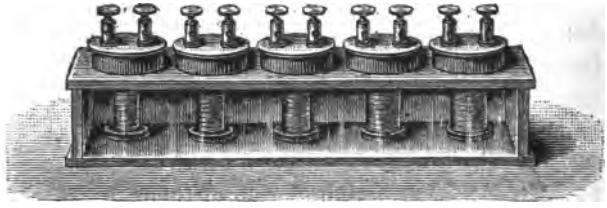


Fig. 23.

am Holz aufliegt, mit einer Agraffe, wie sie zu Telegraphenleitungen in Anwendung kommen, befestigt. Dadurch ist eine gute Luftkühlung ermöglicht und die Bildung von Kurzschluss vermieden. Der Draht braucht zu diesem und dem vorher beschriebenen Widerstand nicht isoliert zu sein.

Mehrere Widerstandsspulen lassen sich gemeinschaftlich zu einem Satz montieren (Widerstandskasten). (Fig. 23.)

20. Übung IV. Abgleichung eines Widerstandes.

Man bestimmt zunächst die Länge des Drahtes für den herzustellenden Widerstand, indem man einer Tabelle über Widerstandsdrähte (aus Manganin oder Nickelin) die betreffenden Daten entnimmt. Da jedoch das Widerstandsmaterial nicht immer dasselbe ist, so ist es zweckmässig, den Widerstand von 1 m desselben zu bestimmen und ein für allemal auf der Vorratsspule zu notieren. Die Dicke des Drahtes hat sich darnach zu richten, bis zu welcher Stromstärke der herzustellende Widerstand belastet werden soll. Man schneidet das betreffende Stück mit einem Überschuss von ca. 30 cm ab und bestimmt seinen Widerstand in der Wheatstoneschen Brückenkombination mittelst Gleichstrom unter Einschaltung eines Galvanoskopes gegen einen Vergleichswiderstand. Um das Verlängern und Verkürzen des Drahtes behufs Abgleichung zu bewerkstelligen, befestigt man denselben in die zwei Klemmen der Spule, auf welche der Draht aufgewickelt wird. Man achte auf die Fehler, welche durch die Widerstände der Zuleitungsdrähte zu der Spule und zu dem Vergleichswiderstand entstehen können. Um dieselben zu vermeiden, verwende man hierzu starke und möglichst kurze Drähte. Nach der Abgleichung wird der Draht an die Klemmen gelötet und bifilar aufgewickelt, wobei das Ende der Schlinge mittels eines Nagels oder einer Schraube an das Holz der Spule befestigt wird.

Nach Fertigstellung wird der Widerstand abermals genau geaicht und sein Fehler auf der Rückseite der Spule mit Tinte notiert.

Beim Aufwickeln sehr dünner Drähte ist darauf zu achten, keinen Knick herbeizuführen, weil der Draht brüchig ist und unter der Isolierung abbricht.

21. Das Mikrometer.

Bei der Verfertigung von Widerständen etc. ist es notwendig, die Drahtdicken messen zu können. Hierzu dient das Mikrometer.

Das Mikrometer (Fig. 24) besteht aus dem Bügel *A*, der bei *B* die Mutter der Mikrometerschraube *C* trägt, die durch Drehen an dem gereifelten Griffkopfe *D* bewegt wird. Infolge einer besonderen Einrichtung wird die Schraube immer nur bis zu einer gewissen Stärke angedrückt; ist der Maximaldruck erreicht, so dreht sich bei weiterem Drehen der Kopf *D* allein weiter, ohne die Schraube fester zu schrauben. Die Ganghöhe der Schraube beträgt genau 1,00 mm. Mit ihr ist die Hülse *E* fest verbunden, deren Umfang an dem unteren Ende in 100 gleiche Teile geteilt ist. Auf *B* ist eine Längsteilung in Millimetern angebracht. Legt die Schraube sich gerade gegen das Widerlager, so steht der Rand der Kuppe *E* nahezu auf dem Nullstrich der Längsteilung und der Nullpunkt der Teilung an ihrem Umfang auf einem längs *B* verlaufenden Längsstrich.

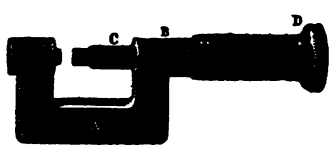


Fig. 24.

Bei einer beliebigen Stellung der Schraube giebt die Längsskala die ganzen Millimeter, die Teilung der Schraubenkappe die Hundertstel, wobei die Längslinie als Index verwendet wird.

Zum Ausmessen der Dicke eines Drahtes bestimmt man durch mehrmaliges Anschrauben von C an das Widerlager den Indexfehler J, d. h. die Abweichung von dem Nullstrich, dann wird der Draht resp. der zu messende Gegenstand an mehreren Stellen, z. B. den Enden oder Ecken, zwischen die Mikrometerschraube und ihr Widerlager gebracht und die Dicke D' an der Skala und Trommel abgelesen.

22. Widerstände von Nickelin- und Rheotan-Drähten.

Durchmesser	Querschnitt	Abgerundeter Widerstand pro 1 m Draht		
		Nickelin	Rheotan	Extra Prima
mm	□ mm	Ω	Ω	Ω
0,10	0,008	51	60	38
0,15	0,018	22	26	17
0,20	0,031	13	15	10
0,25	0,049	8	9,5	6
0,30	0,071	5,6	6,7	4,2
0,35	0,096	4,1	4,9	3,1
0,40	0,126	3,2	3,7	2,4
0,45	1,159	2,5	2,9	1,9
0,50	0,196	2,0	2,4	1,5
0,55	0,238	1,68	1,99	1,26
0,60	0,283	1,41	1,67	1,06
0,65	0,332	1,20	1,42	0,90
0,70	0,385	1,04	1,23	0,78
0,75	0,442	0,90	1,07	0,68
0,80	0,503	0,79	0,94	0,59
0,85	0,568	0,70	0,83	0,53
0,90	0,636	0,63	0,74	0,47
0,95	0,709	0,56	0,66	0,42
1,00	0,785	0,51	0,60	0,38
1,1	0,950	0,42	0,50	0,32
1,2	1,131	0,35	0,42	0,26
1,3	1,328	0,30	0,35	0,23
1,4	1,539	0,26	0,31	0,20
1,5	1,767	0,23	0,27	0,17

Durchmesser mm	Querschnitt □mm	Abgerundeter Widerstand pro 1 m Draht		
		Nickelin Ω	Rheotan Ω	Extra Prima Ω
1,6	2,009	0,199	0,235	0,149
1,7	2,270	0,176	0,208	0,132
1,8	2,545	0,157	1,186	0,118
1,9	2,835	0,141	0,167	0,106
2,0	3,141	0,127	0,150	0,095
2,1	3,464	0,115	0,137	0,086
2,2	3,800	0,105	0,124	0,079
2,3	4,155	0,096	0,114	0,072
2,4	4,524	0,088	0,105	0,066
2,5	4,909	0,081	0,096	0,061
2,6	5,309	0,075	0,089	0,056
2,7	5,725	0,070	0,082	0,053
2,8	6,157	0,065	0,077	0,049
2,9	6,605	0,061	0,072	0,046
3,0	7,068	0,057	0,067	0,043

Widerstand pro 1 m Länge und 1 mm² Querschnitt:	Nickelin	Rheotan	Extra Prima
	0,40	0,473	0,300 Ω
	= 0,424	0,501	0,318 S. E.
Temperatur-Koeffizient pro 1° C.:	+ 0,022 %	+ 0,023 %	+ 0,035 % vom Anfangswert.

23. Maximalbelastung von Nickelin- und Rheotan-Drähten.

Nickelindraht		Nickelinstreifen, 0,3 mm stark		
Durchmesser mm	Maximalbelastung Amp.	Breite mm	Widerstand pro 1 m Länge Ω	Maximalbelastung Amp.
0,2	1,5	10	0,133	40
0,4	3	15	0,0889	60
0,6	5	20	0,0667	80
0,8	7	25	0,0533	95
1,0	10	30	0,0444	110
1,25	15	35	0,0381	130
1,50	23	40	0,0333	145
1,75	30	45	0,0296	160
2,0	38	50	0,0267	175

Vorstehende Maximalbelastungen sind so bemessen, dass die Widerstände bei normalen Abkühlungsverhältnissen nicht bis zum Glühen kommen. Ein Durchschmelzen erfolgt erst bei der 2—3fachen Stromstärke.

Die Verbindung mehrerer Streifen geschieht durch Hartlöten oder durch Verschraubung.

24. Manganindrähte.

Von allen Widerstandsmaterialien eignen sich Manganindrähte wegen ihres hohen Widerstandes und geringen Temperaturkoeffizienten weitaus am meisten zur Herstellung von Widerständen etc.

Das Manganin ist eine Legierung von Mangan, Nickel und Kupfer, welche seit dem Jahre 1889 auf Veranlassung der physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg von der Isabellenhütte bei Dillenburg hergestellt wird.

Die Legierung hat nach den Untersuchungen der physikalisch-technischen Reichsanstalt[1]) die für viele Anwendungen sehr wichtige Eigenschaft, ihren Widerstand mit der Temperatur nur sehr wenig zu ändern.

Der spezifische Widerstand des Manganins ist 0.43 Ohm $\frac{m}{mm^2}$ und somit nicht unbeträchtlich höher wie der der meisten Neusilbersorten.

Dieser hohe spezifische Widerstand erlaubt einerseits Messwiderstände in bedeutend geringeren Dimensionen anzufertigen als bei Anwendung der bisher hierzu verwandten Legierungen und andererseits Regulierwiderstände für stärkere

[1]) Dr. K. Feussner und Dr. Lindeck, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1889, 233; Dr. K. Feussner dieselbe Zeitschrift 1890, 10; 726; Elektrotechnische Zeitschrift 1890, 243; Dr. St. Lindeck, Rep. Brit. Ass. Edinburgh 1892; Prof. Dr. W. Jaeger und Dr. St. Lindeck, Über die Konstanz von Normalwiderständen aus Manganin. Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1898, S. 97 und Wied. Annalen 1898, S. 572.

Ströme, bei dem gleichen Widerstandsbetrag, bedeutend kräftiger zu dimensionieren.

Während bei niederen Temperaturen der spezifische Widerstand des Manganins mit steigender Temperatur um einen minimalen Betrag zunimmt, nimmt derselbe von einem etwa bei mittlerer Zimmertemperatur liegenden Wendepunkt an um einen ebenfalls sehr geringen Betrag ab. Der Temperaturkoeffizient des Manganins ist also bei diesen höheren Temperaturen negativ.

In dem für elektrische Messungen allein in Betracht kommenden Intervall von 10—30° C. ist die Widerstandsänderung selbst für die **feinsten Messungen** zu vernachlässigen, da dieselbe für den Grad Celsius gewöhnlich nur ±.0,00001 des Gesamtwiderstandes beträgt.

Das Manganin ist wegen dieser Eigentümlichkeit nicht nur für Messwiderstände, für welche es von Seiten der physikalisch-technischen Reichsanstalt besonders empfohlen worden ist, sondern auch für Spannungsmesser und überhaupt für alle elektrischen Apparate, bei welchen es auf Unveränderlichkeit des Widerstands bei verschiedenen Temperaturen ankommt, ein äusserst wichtiges Material, welches den Instrumenten eine weit grössere Zuverlässigkeit zu geben gestattet, als es mit den anderen Widerstandsmaterialien möglich ist.

Die Überlegenheit des Manganins gegenüber anderen Widerstandsmaterialien zeigt folgende Tabelle:

Bezeichnung des Materials	Spezifischer Widerstand (ϱ)	Temperaturkoeffizient $\Delta\,\varrho$
Neusilber	0.15—0.51	+ 0.00022 bis + 0.0007
Nickelin	0.43	+ 0.00023
Patentnickel	0.335	+ 0.0002
Rheotan	0.50	+ 0.00022
Constantan	0.50—0.52	± 0.0001
Manganin	0.43	± 0.00001

Das Manganin hat eine sehr geringe Thermokraft gegen Kupfer, eine Thatsache, die bei den Kontaktstellen mit etwa angelöteten Kupferdrähten etc. sehr in Betracht kommt.

Die angeführten elektrischen Eigenschaften hat das Manganin nur bei sachgemässer Handhabung. Beim Glühen an der Luft läuft das Manganin rot an und hat dann einen höheren Temperaturcoeffizienten. Es sei auf diesen Umstand aufmerksam gemacht, da vielfach von unberufener Seite Ziehversuche mit Manganin angestellt und Materialien als Manganin bezeichnet werden, die diesen Namen nicht verdienen. Die Drähte sind in dem Zustand zu verwenden, wie sie von der Hütte abgegeben werden; es ist nicht statthaft, dieselben zu glühen. Die Bleche, welche in der Regel hart verlötet werden, sind durch Beizen von der entstandenen roten Oberflächenschicht zu befreien.

Um das Manganin gegen die Einwirkung der Atmosphäre zu schützen, empfiehlt es sich, dasselbe besponnen oder, wo dies nicht angängig ist, wie bei Blechen, stark lackiert zu verwenden.

Eine Untersuchung von Manganinproben in der phys.-techn. Reichsanstalt zu Charlottenburg ergab:

Nummer der Proben	Specifischer Widerstand in Mikrohm $\frac{cm}{cm^3}$	Mittlere Änderung des Widerstandes für 1° Temperaturerhöhung
1	43,0	— 0,000018 zwischen 18° und 50°
2	41,0	+ 0,000010 zwischen 17° und 30°
3 glänzende Oberfläche	43,2	— 0,000017 zwischen 17° und 53°

25. Widerstände von Manganindrähten.

Durchmesser in mm	Querschnitt in mm^2	Ungefähres Gewicht des blanken Drahtes in g für 100 Meter	Ungefährer Widerstand in Ω für 1 Meter	Ungefähre Länge in Meter für 1 Ω
4	0.32	11740	0.033	31
2	0.14	2610	0.12	8.3
1.8	0.17	1920	0.165	6.1
1.6	0.21	1780	0.21	4.8
1.4	0.28	1365	0.27	3.7
1.2	0.38	935	0.37	2.7
1.1	0·45	785	0.44	2.3
1.0	0.54	660	0.5	2.0
0.9	0.68	540	0.67	1.5
0.8	0.86	450	0.8	1.25
0.75	0.97	375	0.91	1.10
0.70	0.38	320	1.04	0.96
0.65	0.33	280	1.26	0.80
0.60	0.28	250	1.31	0.77
0.55	0.24	215	1.58	0.64
0 50	0.20	162	1.83	0.55
0.45	0.16	135	2.49	0.40
0.40	0.13	115	2.82	0.36
0.35	0.10	80	4.04	0.25
0.30	0.07	65	5.26	0.19
0.28	0.06	57	6.82	0.15
0.26	0.05	49	7.9	0.13
0.24	0.045	41	9.2	0.11
0.22	0.04	33	11.0	0.09
0.20	0.03	29.7	12.0	0.08
0.18	0.025	22	16.5	0.06
0.16	0.02	17.5	20.8	0.05
0.14	0.015	13	27	0.04
0.12	0.01	11.25	37	0.03
0.10	0.008	8	50	0.02
0.09	0.006	6.4	65	0.015
0.08	0.005	5.2	80	0.013
0.07	0.004	3.9	100	0.001
0.06	0.003	2.6	140	0.00071
0.05	0.002	1.9	200	0.00050

26. Induktorium, Telephon und Antiphon.

Zum Betriebe der Wheatstone'schen Brückenkombination mit Wechselstrom gebraucht man als Stromquelle ein Induktorium. Es eignen sich hierzu sehr gut die kleinen Induktorien, wie dieselben in jedem optischen und elektrischen Laden für medizinische Zwecke verkauft werden. Man sehe bei der Auswahl darauf, dass der Induktor einen möglichst hohen Ton giebt, da mit letzterem meist bessere Minima als mit tiefen Tönen zu erhalten sind. Ferner soll sich der Eisenkern aus der Spule entfernen lassen. Man gebraucht das Induktorium in der Wheatstone'schen Brückenkombination ohne letzteren, weil hierbei die Stromwellen sich der Sinusform am meisten nähern.

Als Nullinstrument dient für Wechselstrom das Telephon, und es ist im allgemeinen jedes gewöhnliche Telephon verwendbar. Besonders bewährt hat sich für feinere Messungen das Telephon von Ericson.

Bei einiger Übung vermag man die Aufmerksamkeit auf das eine Ohr, an welches bei der Beobachtung das Telephon gehalten wird, so zu konzentrieren, dass man, bei einiger Ruhe im Zimmer, genügend genau ablesen kann. Wem dies schwer fällt, der lasse sich vom Drechsler ein Antiphon drehen. Das Antiphon besteht aus einem Hartgummistückchen, dessen Enden zu einer grösseren und kleineren Kugel abgedreht sind, welche beide durch einen dünneren Stiel verbunden sind. Man steckt das Antiphon mit der grossen Kugel in das Gehörloch, während man die kleine Kugel an dem Stiel in die obere Spitze der inneren Ohrmuschel fest hineinschiebt, wodurch ein Herausfallen des Antiphons vermieden wird (vergl. Fig. 25). Für die Länge des Stieles muss an dem betreffenden Ohre vor Anfertigung des Antiphons Mass genommen werden.

Fig. 25.

Das Antiphon lässt sich auch vor der Gebläselampe aus Glas herstellen.

27. Übung V. Bestimmung des Widerstandes eines elektrolytischen Troges.

Unter besonderen Umständen lässt sich der Widerstand eines elektrolytischen Troges mit Wechselstrom unter Zuhilfenahme des Telephons in der Wheatstone'schen Brückenkombination bestimmen. Es ist dies möglich, wenn in dem elektrolytischen Troge 1. keine Polarisation vorhanden ist, 2. wenn an den Elektroden beim Durchgang des Wechselstromes die auftretende Polarisationskapazität ohne Belang ist. In ersterem Falle erhält man direkt falsche Werte, in letzterem Falle ist die Bestimmung erschwert oder gänzlich unmöglich, weil das Tonminium undeutlich wird oder gänzlich ausbleibt.

1. Man schalte einen elektrolytischen Trog mit blanken Elektroden (z. B. das Knallgasvoltameter) in die Wheatstone'sche Brückenkombination für Wechselstrom und überzeuge sich, dass eine Bestimmung des Widerstandes nicht wohl ausführbar ist.

2. Die Ausführung der Widerstandsbestimmung in dem Troge $Cu \mid CuSO_4 \mid Cu$ ist möglich. Man stellt sich diesen Trog aus dem Kupfervoltameter her durch Entfernung der Kathode. Von den beiden übrigen Elektoden wird nunmehr die eine als Kathode, die andere als Anode benutzt. Man schaltet diesen Trog in die Wheatstone'sche Brückenkombination für Wechselstrom und bestimmt seinen Widerstand. Sollte das Minimum unscharf sein, so lässt sich Abhilfe schaffen, dadurch, dass man die Elektroden frisch verkupfert. Zu diesem Zwecke elektrolysiert man in dem Troge mit Gleichstrom eine Zeit lang in der einen Richtung und hierauf (indem man den Strom umkehrt) mit demselben aber kürzere Zeit hindurch in der anderen Richtung. Vor der Widerstandsbestimmung ist der Elektrolyt gut durchzurühren.

Die Methoden zur Bestimmung des Widerstandes von elektrolytischen Trögen, in denen elektromotorische Kräfte vorhanden sind oder solchen, in denen die Polarisationskapazität stört, werden später besprochen.

28. Die Tauchelektrode.

Zur Bestimmung des Leitvermögens eines elektrolytischen Troges dient eine Tauchelektrode, welche man (auch während des Stromdurchganges) in den Trog einsenkt. Die Tauchelektrode (Fig. 26) kann man sich selbst, oder mit Hilfe eines Glasbläsers, leicht herstellen.

Fig. 26.

Sie besteht aus einer kleinen Glasglocke, in welche zwei quadratische Platinplättchen von ca. 1 cm^2 Fläche, die an Platindrähte angeschweisst und eingeschmolzen sind. An die Glocke ist ein weites Glasrohr angesetzt, durch welches die Zuleitungsdrähte aus dickeren Kupferdrähten zu den Elektroden führen. Letztere sind mit Hartlot an die Platindrähte verlötet. Zu ihrer gegenseitigen Isolierung werden über die Kupferdrähte Glasröhrchen übergezogen, die unten nicht verschmolzen zu werden brauchen. Die Glasröhrchen werden oben durch einen Kork geführt, der auch das dicke Rohr der Tauchelektrode abschliesst und der zur Sicherheit mit Harz oder Chatterton Compound verkittet ist.

Das Glockenrohr der Tauchelektrode soll nach unten zu verjüngt sein und in eine dünne Öffnung auslaufen. Ferner befindet sich oben an der Glocke, möglichst an dem Rande des Ansatzrohres, ein kleines Loch,

durch welches beim Einlassen der Elektrode die Luft entweichen kann. Statt dessen kann hier auch ein kleines kurzes, nach oben gehendes Glasröhrchen angeschmolzen werden.

Über die Grösse der Platinelektroden gelten nach F. Kohlrausch (Leitvermögen der Elektrolyte) folgende Regeln.

Bei telephonischer Messung giebt sich eine ungenügende Fläche dadurch zu erkennen, dass der Ton unvollkommen ausgelöscht wird. Bei gut platinierten Elektroden kann man annehmen, dass zum vollkommenen Verschwinden des Tones eine Fläche von etwa $\frac{50}{W}$ bis $\frac{100}{W}$ cm² notwendig ist, wenn der zu messende Widerstand $W\,\Omega$ beträgt. Um aber ein zur Einstellung noch brauchbares Tonminimum zu erhalten, genügt auch eine Fläche von etwa $\frac{10}{W}$ bis $\frac{20}{W}$ cm². Mithin kann man mit 1 cm² grossen Elektroden 50 bis 100 Ω noch scharf messen, 10 bis 20 Ω noch mit guter Annäherung.

Wenn sich, insbesondere mit Bleizusatz (siehe den folgenden Abschnitt 29) hergestellte platinierte Elektroden nach längerem Liegen an der Luft zuweilen schwierig besetzen lassen (wodurch unrichtige Minima entstehen), so befeuchte man sie vorher mit Alkohol, wodurch der Übelstand beseitigt wird.

29. Das Platinieren der Tauchelektrode.

Vor dem Gebrauche muss die Tauchelektrode platiniert werden (wenn dies nicht schon von früher her der Fall ist), dasselbe geschieht nach F. Kohlrausch (Leitvermögen der Elektrolyte) indem man das gut mit Salpetersäure und Alkohol oder Natronlauge und Wasser gereinigte Gefäss in eine verdünnte Lösung von „Platinchlorid“ (Platinchloridwasserstoffsäure $Pt\,Cl_6\,H_2$ bringt. Man versetzt eine etwa dreiprozen-

tige wässerige Lösung des käuflichen Platinchlorids mit etwas Salzsäure und ca. $^1/_{40}$ % Bleiacetat, bringt die Lösung in ein Becherglas und taucht die gereinigte Tauchelektrode in die Flüssigkeit. Man verbindet die Klemmen der Elektrode in einem Stromkreis mit Ampèremeter und Regulierwiderstand und stellt den Strom so ein, dass eine mässige Gasentwickelung an den Elektroden stattfindet. Die Stromdauer betrage 5 bis 10 Minuten. Nachdem solcherart die Kathode platiniert ist, schaltet man die Tauchelektrode in umgekehrter Richtung in den Stromkreis und platiniert die andere Elektrode. Die platinierte Anode wird durch den Strom nicht angegriffen. Man benutzt dieses Verhalten, um die Elektroden durch den Strom zu reinigen, indem man sie abwechselnd (nach der Platinierung) kurze Zeit zur Anode und Kathode in verd. HCl oder H_2SO_4 macht.

Nach dem Platinieren sind die Elektroden längere Zeit, am besten warm, auszuwässern, weil in dem Platinmoor hartnäckig Teile der Lösung eingeschlossen bleiben.

30. Übung VI. Bestimmung der Widerstandskapazität der Tauchelektrode.

Vor dem Gebrauche muss die Widerstandskapazität der Tauchelektrode bestimmt werden. Dieselbe ist das Verhältnis von Länge und Querschnitt des elektrolytischen Raumes der Tauchelektrode, entsprechend der Formel

$$W = \frac{1}{\varkappa} \cdot \frac{l}{q}; \quad W = \frac{C}{\varkappa}$$

in der C die Widerstandskapazität der Tauchelektrode, $\varkappa$ das Leitvermögen, W den Widerstand bedeutet. Man bestimmt die Widerstandskapazität

$$C = W . \varkappa$$

dadurch, dass man den Widerstand W ermittelt, den die Tauchelektrode in einer Lösung von bekanntem Leitvermögen $\varkappa$ besitzt.

Hierzu verwendet man $^1/_{10}$, $^1/_{50}$ oder $^1/_{100}$ normale *KCl*-Lösung.

Man bringt die Lösung in ein Becherglas, taucht in dieselbe die Tauchelektrode, schaltet sie in die Wheatstone'sche Brückenkombination für Wechselstrom, ermittelt den Widerstand und berechnet mit Hilfe des bekannten Leitvermögens des Kaliumchlorids die Widerstandskapazität. Nach der Bestimmung ist die Tauchelektrode sorgfältig abzuspülen.

31. Leitvermögen von Kaliumchloridlösungen.

(Nach Kohlrausch und Holborn.)

t	*KCl* normal	*KCl* $^1/_{10}$ normal	*KCl* $^1/_{50}$ normal	*KCl* $^1/_{100}$ normal
	✕	✕	✕	✕
0°	0,06541	0,00715	0,001521	0,000776
1	06713	0736	1566	0800
2	06886	0757	1612	0824
3	07061	0779	1659	0848
4	07237	0800	1705	0872
5	07414	0822	1752	0896
6	07593	0844	1800	0921
7	07773	0866	1848	0945
8	07954	0888	1896	0970
9	08136	0911	1945	0995
10	08319	0933	1994	1020
11	08504	0956	2043	1045
12	08689	0979	2093	1070
13	08876	1002	2142	1095
14	09063	1025	2193	1121
15	09252	1048	2243	1147
16	09441	1072	2294	1173
17	09631	1095	2345	1199
18	09822	1119	2397	1225
19	10014	1143	2449	1251
20	10207	1167	2501	1278
21	10400	1191	2553	1305
22	10594	1215	2606	1332
23	10789	1239	2659	1359
24	10984	1264	2712	1386
25	11180	1288	2765	1413
26	11377	1313	2819	1441
27	0,11574	1337	2873	1468
28		1362	2927	1496
29		1387	2981	1524
30		0,01412	0,003036	0,001552

32. Übung VII. Auswertung des Widerstandes eines elektrolytischen Troges durch Rechnung.

Wenn der elektrolytische Trog eine einfache geometrische Gestalt besitzt, lässt sich dessen Widerstand rechnerisch abschätzen nach der Formel

$$W = \frac{1}{\varkappa} \cdot \frac{l}{q}.$$

Hier bedeutet W den Widerstand des Troges, $\varkappa$ das Leitvermögen des Elektrolyten, l die Entfernung und q der Querschnitt der Elektroden. Zu diesem Behufe sind 1. die Dimensionen des Troges mit dem Maasstabe auszumessen, 2. das Leitvermögen des Elektrolyten zu bestimmen.

Die Bestimmung des Leitvermögens geschieht am besten durch eine Tauchelektrode, weil hierbei eine Entnahme eines Teiles des Elektrolyten nicht erforderlich ist. Auch kann mittels der Tauchelektrode kontrolliert werden, ob der Elektrolyt an den verschiedenen Stellen des Bades homogen ist.

Die Tauchelektrode, deren Widerstandskapazität bekannt ist, wird in den Elektrolyten eingetaucht und der Widerstand in derselben mittels der Wheatstoneschen Brückenkombination mit Wechselstrom ermittelt. Hieraus lässt sich das Leitvermögen der Flüssigkeit im elektrolytischen Troge ermitteln.

Man bestimme das Leitvermögen der Kupfervoltameterflüssigkeit in dem Kupfervoltameter und berechne aus demselben und den Dimensionen den Widerstand des Kupfervoltameters, wenn aus demselben (wie in Nr. 4) die Kathode entfernt ist, und vergleiche das erhaltene Resultat mit der direkten Bestimmung.

Bei dem Vergleiche der beiden Resultate überlege man sich, welchen Einfluss ein nicht geradliniger Verlauf (Sträuung) der Stromlinien auf das Resultat ausüben wird.

33. Das Voltmeter.

Voltmeter sind Stromanzeiger von sehr grossem Widerstande, so dass der Teilstrom (siehe Seite 9), welcher durch das Instrument geht, wenn es zu einer Elektrizitätsquelle oder einem anderen Leitungsteil parallel geschaltet wird, sehr klein ist. Die (der Stromstärke proportional erfolgenden) Ausschläge des Instrumentes sind in Volt auf der Skala angegeben.

Fig. 27.

Bei der Anschaffung von Voltmetern wolle man nicht so sparsam verfahren, wie bei den Ampèremetern, es empfiehlt sich, nur wirklich gute Instrumente als Voltmeter zu erwerben. Diejenigen, welche nach dem System von Desprez-d'Arsonval von der Firma Keiser & Schmidt, Berlin N, Johannisstrasse, geliefert werden, bewähren sich ganz ausgezeichnet.

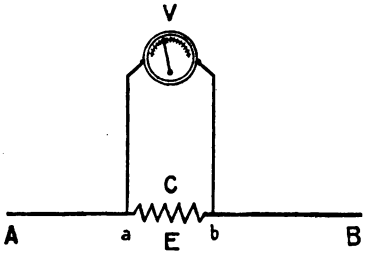


Fig. 28.

Das Voltmeter dient dazu, die Spannung zwischen zwei beliebigen Punkten eines vom Strome durchflossenen Leiters zu messen. Die Klemmen des Voltmeters werden zu diesem Zwecke mit den beiden Punkten durch Drähte verbunden (vergl. Fig. 28). In dem vom Strome durchflossenen Leiter $A\,B$

ist der Voltmeter V über den Punkten a und b angelegt, um die Spannung zwischen denselben ablesen zu können. Aus dieser Schaltung folgt unmittelbar die Voltmeterregel. Ist W der Widerstand des Voltmeters, w_1 der Widerstand des Körpers C und E die Spannung zwischen den Punkten a b, so ist nach dem Gesetze von Ohm im Kreise $a\,b\,V$

$$J = \frac{E}{W + w_1}.$$

Denkt man sich nun zwischen den Punkten $a\,b$ einen anderen Körper C, mit dem Widerstande w_2 und etwa noch gleichzeitig eine andere Spannung E_1 (jede dieser Änderungen ist nicht notwendig an den Eintritt der anderen gebunden), so gilt jetzt im Kreise $a\,b\,V$ abermals die ähnliche Gleichung

$$J_1 = \frac{E_1}{W + w_2}.$$

Wenn nun in obigen zwei Gleichungen W gegen w_1 und w_2 so gross ist, dass letztere beiden (die Widerstände der Körper, deren Spannung gemessen wird) vernachlässigt werden dürfen, so folgt

$$\frac{J}{J_1} = \frac{a}{a_1} = \frac{E}{E_1}$$

d. h. die Stromintensitäten im Instrument, dessen Ausschläge a und a_1 proportional sind, sind in diesem Falle den zu messenden Klemmenspannungen proportional, und dementsprechend werden auch die Ausschläge des Instrumentes in Volt geaicht.

Legt man einen Widerstand in den Voltmeterstromkreis, so dass Widerstand und Voltmeter hinter einander geschaltet werden, so wird hierdurch die Empfindlichkeit des Voltmeters herabgedrückt, da ein Teil der Spannung in dem vor dem Voltmeter liegenden Widerstand verzehrt wird. Einen solchen Widerstand nennt man einen Ballastwiderstand.

Man kann die Anwendung von Ballastwiderständen dazu benützen, um die Empfindlichkeit des Voltmeters absichtlich zu variieren, also dessen Messbereich zu erhöhen.

Die Voltmeterregel giebt ohne weiteres Auskunft, in welcher Weise dies zu geschehen hat.

Bezeichnet a_0 den Ausschlag des Voltmeters unter der bestimmten Bedingung der Spannung E, so gilt

$$a_0 = J = \frac{E}{W}$$

wenn W den Widerstand des Voltmeters bezeichnet, gegen den die übrigen Widerstände vernachlässigt werden können.

Wir schalten nunmehr vor das Voltmeter einen Ballastwiderstand B, der nicht gegen den Widerstand des Voltmeters zu vernachlässigen sei, dann wird jetzt für dieselbe Spannung unter den gleichen Bedingungen ein anderer Ausschlag a am Voltmeter entstehen:

$$a = J_1 = \frac{E}{W+B}$$

und zwar ist $a < a_0$. Hieraus folgt unmittelbar die Regel für die Vergrösserung des Messbereiches eines Voltmeters, es verhält sich der neue Ausschlag zum alten

$$\frac{a}{a_0} = \frac{W}{W+B}$$

und somit

$$a = a_0 \frac{W}{W+B}.$$

Wünscht man also das Messbereich des Voltmeters zu verdoppeln, so muss $a = \frac{a_0}{2}$ werden, also $\frac{W}{W+B} = \frac{1}{2}$, mithin $W + B = 2\,W$, also $B = W$ sein. Man hat somit den Widerstand des Voltmeters abzumessen (was durch Einschaltung des Instrumentes in die Wheatstone'sche Brücken-

kombination geschieht) und einen Ballast vom gleichen Widerstande vorzuschalten. Zur Verdreifachung des Messbereiches muss $W + B = 3\ W$ werden, mithin $B = 2\ W$ u. s. w.

34. Der Gebrauch des Voltmeters als Ampèremeter.

Jedes Voltmeter lässt sich vorteilhaft als Ampèremeter verwenden, wenn man in den Stromkreis, dessen Stromstärke gemessen werden soll, einen bekannten Widerstand einschaltet und die Enden des Voltmeters an denselben anlegt. Nach dem Gesetze von Ohm ist nämlich die Spannung, welche in einem von dem Strome J durchflossenen Leiter vom Widerstande W sich ausbildet

$$E = JW.$$

Mithin wird J bestimmt werden können, wenn E mittels des Voltmeters gemessen wird und W bekannt ist. Um das Voltmeter als Ampèremeter zu gebrauchen, schaltet man zweckmässig nicht einen beliebigen Widerstand in den zu messenden Stromkreis, sondern einen bestimmten, etwa 1 Ω, $^1/_{10}$ Ω, $^1/_{100}$ Ω etc. Da das Voltmeter in Volt geaicht ist, so werden seine Angaben unmittelbar Ampères, wenn es über einen Widerstand von 1 Ω geschaltet ist.

$$1 \text{ Volt} = 1 \text{ . Ampère . } 1 \text{ . } \Omega.$$

Hingegen bedeutet 1 Volt Skalenausschlag 10 Ampère, wenn das Instrument über $^1/_{10}$ Ω geschaltet ist

$$1 \text{ . Volt} = 10 \text{ . Ampère . } ^1/_{10}\ \Omega$$

und $^1/_{10}$ Ampère, wenn es über 10 Ω geschaltet ist

$$1 \text{ Volt} = ^1/_{10} \text{ Ampère } 10\ \Omega.$$

Solcher Art ist ein Voltmeter ein viel umfassenderes Ampèremeter wie die in Ampère geaichten Instrumente, es ist eine Kleinigkeit damit 1 bis 1000 Ampère zu messen. Vorsicht ist nur geboten, wenn der Widerstand, über welchen

das Instrument angelegt wird, grösser wird als etwa 1 Ω (das die meisten Instrumente noch vertragen, ohne ungenau zu werden). Es ist hierbei einfach im Auge zu behalten, dass die Voltmeterregel ihre Giltigkeit nicht verlieren darf, man achte also auf das Verhältnis der Widerstände des Voltmeters zu dem Messwiderstand (shunt).

35. Der Gebrauch des Voltmeters als Widerstand und Ampèremeter.

Es kommt sehr häufig in der elektrochemischen Laboratoriumspraxis der Fall vor, dass irgend ein elektrischer Vorgang versuchsweise mit ausserordentlich kleinen Stromstärken in Gang gehalten werden soll. Dies kann bei einer gegebenen Stromquelle *E* dadurch erreicht werden, dass vor den elektrolytischen Trog *T* (Fig. 29) der Widerstand *W* geschaltet wird. Für solche Versuche empfiehlt es sich bei *W* anstatt eines Widerstandes einfach ein Voltmeter in den Stromkreis zu schalten. Hierdurch erreicht man zwei Vorteile auf einmal. Einerseits repräsentiert jedes Voltmeter einen ziemlich beträchtlichen feindrähtigen Widerstand, von bekannter Beanspruchung, in dem es selbstverständlich nicht erlaubt ist, das Instrument (d. h. dessen Widerstand) stärker zu belasten, als bis der Zeiger am Ende der Teilung angelangt ist. Es kann also der Widerstand des Voltmeters nicht durchgebrannt werden, während dies bei feineren Rheostaten leicht vorkommt. Zweitens dient in solchem Falle das Voltmeter neben seiner Aufgabe als Widerstand gleichzeitig als sehr feines und empfindliches Ampèremeter. Das Voltmeter zeigt nämlich in

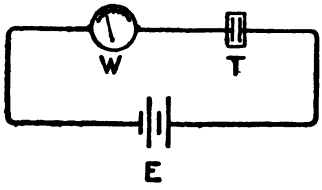


Fig. 29.

diesem Falle die Spannung über seinem eigenen Widerstande an. Ist daher der Widerstand bekannt, so lässt sich die Stromstärke berechnen. Jeder Teilstrich N (Volt) des Voltmeters entspricht einer Stromstärke von

$$J = \frac{N}{W}$$

wenn W der Widerstand des Voltmeters ist. Ist derselbe z. B. 900 Ω, so zeigt 1 Volt des Instrumentes $\frac{1}{900}$ Ampère an.

Auf diese Art der Verwendung von Voltmetern sei hier besonders aufmerksam gemacht, da dieselbe für viele Zwecke ungemein praktisch ist und, wie mir scheint, zu wenig bekannt ist. Man kann das Voltmeter definieren als einen Widerstand mit selbstthätig anzeigender Belastung.

36. Die Quecksilberwippe.

Die Quecksilberwippe dient zum Umschalten des Stromes bei komplizierteren Schaltungen, oder zum Kommutieren des Stromes (Umkehrung der Stromrichtung in einem bestimmten Apparat).

Von den käuflichen Wippen ist am meisten diejenige von Keiser & Schmidt (Nr. 1245) zu empfehlen. Für die Wippen lässt man sich vom Buchbinder kleine Kartonschächtelchen machen (Mineralienschachteln), in diese setzt man dieselben hinein, um ein Umherrollen des Quecksilbers auf dem Laboratoriumstisch zu vermeiden. Die Nichtbefolgung dieser Vor-

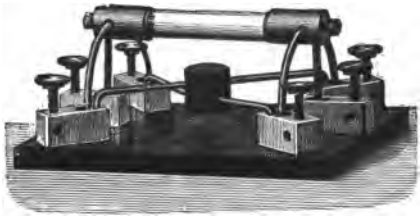


Fig. 30.

Quecksilberwippe, zugleich als Stromwender und Umschalter zu gebrauchen.

schrift sollte in den elektrochemischen Laboratorien unter die Strafparagraphen aufgenommen werden.

Die Wippe besteht aus 6 Quecksilbernäpfen, die durch zwei von einander durch einen Glasgriff isolierte dreibeinige Bügel paarweise miteinander verbunden werden können.

Die Herstellung von Wippen aus Holzbrettchen mit Löchern, Bügeln aus Messingdraht mit Holzgriff etc. wird von den Laboratoriumsdienern übrigens leicht gelernt und empfiehlt sich zur Ersparnis grösserer Ausgaben für derartige Hilfswerkzeuge.

Paraffinwippe. Wenn es sich um Herstellung absolut isolierender Wippen handelt (z. B. für empfindliche Galvanometrische Messungen), so giesst man einen Paraffinblock, bohrt in denselben die 6 Löcher für die Wippe, in welche das Quecksilber hineinkommt. Die dreibeinigen Bügel aus Messing- oder Kupferdraht werden durch einen Glasstab mit einander verbunden.

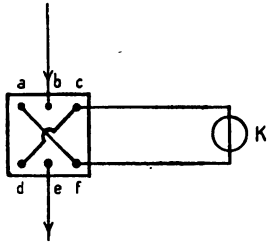


Fig. 31.

Zum Gebrauche der Wippe als Kommutator wird der die entsprechenden Näpfe verbindende Bügel eingesetzt. Die Schaltung, welche anzuwenden ist siehe Fig. 31. Es werde gewünscht, durch den Körper *K* Strom von verschiedener Richtung hindurch senden zu können. Zu diesem Zwecke sind die Näpfe *a* mit *f* und *c* mit *d* durch die Bügel verbunden. Hierauf verbindet man den Körper *K* mit *c* und *f* und die Stromquelle mit *b* und *e*. Taucht nun die Wippe in *b c* und *e f* ein, so wird der Strom durch *K* in der einen Richtung fliessen, taucht die Wippe in *a b* und *d e* ein, hingegen in der anderen.

Über die Verwendung der Wippe zur Stromverteilung vergl. folgenden Abschnitt.

37. Schaltung zum gleichzeitigen Gebrauch des Voltmeters als Voltmeter und als Ampèremeter.

Hierzu bedient man sich einer Wippe und eines bekannten Widerstandes im Stromkreise. Es sei z. B. (Fig. 32) an dem elektrolytischen Troge T sowohl die Klemmenspannung während der Elektrolyse, als auch die elektrolysierende Stromstärke zu bestimmen. Man schaltet zu diesem Zwecke in den Hauptstromkreis $A\,B$ hinter den Trog T den bekannten Widerstand W (z. B. 1 Ω oder $^1/_{10}$ Ω). Die Näpfe $a\,d$ der Wippe werden hierauf mit den Elektrodenklemmen des Troges T verbunden, hingegen die Näpfe c und f mit den Klemmen des Widerstandes W. Endlich verbindet man die Klemmen des Voltmeters V mit den Näpfen $b\,e$ der Wippe. In der Wippenstellung $a\,b$, $d\,e$ zeigt dann das Voltmeter die Spannung über dem Troge T in der Wippenstellung $b\,c$, $e\,f$ hingegen die Stromstärke im Stromkreise $A\,B$, also auch diejenige im Troge.

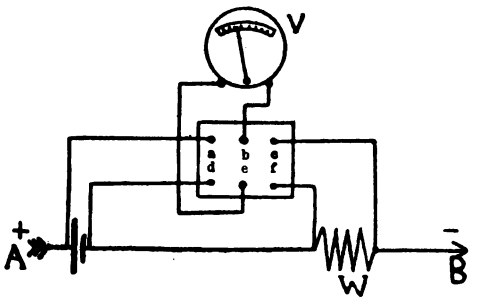


Fig. 32.

Die vorstehende Schaltung besitzt, abgesehen von der Ersparnis an Instrumenten vor der Einschaltung eines besonderen Ampèremeters und eines besonderen Voltmeters in den Stromkreis den grossen Vorzug voraus, dass die erhaltenen Angaben Ampère und Volt mit den gleichen Fehlern behaftet sind und sich nicht auf verschiedene Instrumente beziehen.

38. Übung VIII. Der elektrolytische Trog und das Gesetz von Ohm.

In dem elektrolytischen Troge findet, wie in jedem Leiterstückchen ein Potentialabfall statt. Die Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode während des Stromdurchganges durch den Trog ist die „Klemmenspannung“ (V); sie wird durch das Anlegen eines Voltmeters an die Klemmen des Troges gemessen. Ist der Widerstand (W) des Troges bekannt und kann man annehmen, dass derselbe während des Stromdurchganges nicht wesentlich verändert wird (was meistens nicht zutreffend ist), und wird ferner die Stromintensität (J) durch ein in den Stromkreis eingeschaltetes Ampèremeter gemessen, so kann man die Frage aufwerfen, ob während der Elektrolyse die drei Stromgrössen in der Beziehung

$$J = \frac{E}{W}; \text{ resp. } J\,W = E$$

zu einander stehen, wie das Ohmsche Gesetz es verlangt.

Zur Ausführung des Versuches bediene man sich der in Nr. 37 angegebenen Schaltung.

Zur Prüfung dieser Beziehung führe man folgende Übungen aus:

1. Man entfernt (wie in Nr. 27) aus dem Kupfervoltameter die Kathode und ermittelt in dem so hergestellten Troge $Cu \mid Cu\,SO_4 \mid Cu$ den Widerstand (vergl. Nr. 27). Man schaltet den Trog mit dem Ampèremeter in einen Stromkreis und legt an die Elektroden ein Voltmeter an. Mit Hilfe des Regulierwiderstandes stellt man eine bestimmte Stromstärke ein, lese dieselbe ab und bestimme gleichzeitig die Klemmenspannung des Troges. Der Versuch wird bei verschiedenen Stromstärken und Klemmenspannungen wiederholt. Man multipliziert hierauf die erhaltenen Stromstärken mit dem Widerstande des Troges und vergleicht die erhaltenen Werte

$$J\,W = E_{\text{berechnet}}$$

mit den gefundenen Klemmenspannungen $E_{\text{gefunden.}}$ Ferner bilde man die Differenzen zwischen $E_{\text{ber.}}$ und $E_{\text{gef.}}$

Nennen wir

$$E_{\text{ber.}} - E_{\text{gef.}} = \varepsilon,$$

so ergiebt sich hieraus die für den elektrolytischen Trog giltige Form des Ohmschen Gesetzes, nämlich

$$J\,W = E - \varepsilon$$

in der ε die während der Elektrolyse auftretende Polarisation bedeutet.

Bei der Ausführung dieses Versuches wird man die Resultate nur innerhalb gewisser Zeitmomente einigermassen konstant finden. Dies rührt davon her, dass die in dem Troge $Cu \mid Cu\,SO_4 \mid Cu$ entstehende Polarisation auf der Ausbildung der Konzentrationskette

$$\underset{c_1}{Cu \mid Cu\,SO_4} \mid Cu\,SO_4 \mid \underset{c_2}{Cu\,SO_4} \mid Cu$$

beruht. Man verfährt daher am besten folgendermassen:

a) Man führe die Einstellungen der verschiedenen Stromstärken und Ablesungen sehr rasch aus, indem man gleichzeitig den Elektrolyten kräftig umrührt. Dies geschieht entweder mit einem Glasstab, oder einem hindurchgeleiteten Gasstrome, oder endlich mittels einer Rührvorrichtung. In diesem Falle wird man die Beziehung $J\,W = E$ nahezu erfüllt finden.

b) Man stellt die Stromstärke ein und elektrolysiert mit ruhendem Elektrolyten (bei kleineren Stromstärken bis zu 5 Minuten) und liest gegen Ende das Voltmeter ab, wenn der Ausschlag desselben konstant geworden ist.

In diesem Falle wird die Beziehung $J\,W = E - \varepsilon$ hervortreten.

2. Man ersetzt die Anode durch eine Bleiplatte, so dass der Trog

$$Pb \mid Cu\,SO_4 \mid Cu$$

entsteht und bestimmt für verschiedene Stromstärken die zugehörigen Klemmenspannungen.

Die letztere Übung veranschaulicht einen Fall, bei welchem ε nahezu als konstant gefunden wird.

Die beiden hier beschriebenen Übungen enthalten keine Messmethode zur Bestimmung von ε, weil der Widerstand des Troges in Wahrheit nicht als streng konstant bei verschiedenen Stromstärken gesetzt werden kann, sie dienen vielmehr nur zur Veranschaulichung der Erscheinung.

39. Übung IX. Die Bestimmung der Polarisation mit Hilfe eines Voltmeters.

Da der Widerstand des elektrolytischen Troges in den meisten Fällen bei Stromdurchgang verändert wird, so erscheint eine direkte Bestimmung der Polarisation des Troges wünschenswert. Dieselbe kann insbesondere an den elektrolytischen Trögen der Praxis am einfachsten dadurch geschehen, dass man den elektrolysierenden Strom unterbricht und die elektromotorische Kraft der im Troge ausgebildeten Polarisation durch ein Voltmeter entladet.

Das Voltmeter muss für diesen Zweck aperiodisch sein. Man schaltet den elektrolytischen Trog mit dem Ampèremeter in einen Stromkreis und legt das Voltmeter an die Elektroden des Troges an. Nachdem man den Trog einige Zeit polarisiert hat, unterbricht man den Strom. Beobachtet man nunmehr das Voltmeter, so wird man finden, dass dasselbe eine kurze Zeit die Polarisationsspannung anzeigt, indem es bei seinem Rückgange auf einem Punkte verweilt, ehe der Nullpunkt erreicht ist.

Die Stromrichtung des Stromes der Polarisationsentladung ist hierbei im Voltmeter dieselbe wie die Stromrichtung bei der Spannungsmessung, trotzdem die Polarisationsspannung der Klemmenspannung entgegengerichtet ist, die Ursache davon liegt in der Unterbrechung des Hauptstromkreises. Diese Verhältnisse werden durch Fig. 33 veranschaulicht.

Die Richtung des Pfeiles *A B* bedeutet den Hauptstromkreis, welcher durch den Trog *a b* fliesst. Die Klemmenspannung wird dann durch einen Strom gemessen, der die Richtung *a c b* im Voltmeter hat.

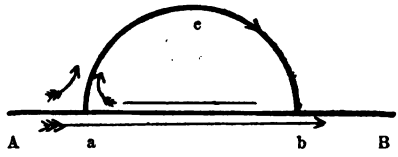


Fig. 33.

Der durch die Polarisation verursachte Gegenstrom *b a* ist von umgekehrter Richtung als der Hauptstrom *A B*. Unterbricht man letzteren, so fliesst der Strom *b a* in gleicher Richtung wie vorher durch das Voltmeter, nämlich über *a c b*.

Die Übungen führe man mit folgenden Trögen durch

Kohle | $H_2 SO_4$ | Kohle.

Man ersetzt zu diesem Zwecke die Kupferanoden im Kupfervoltameter durch Kohleplatten und die Voltameterflüssigkeit durch verdünnte Schwefelsäure.

Bei der Ausführung dieser Bestimmungsweise der Polarisation im elektrolytischen Troge ist zu bedenken, dass das Polarisationspotential nur so lange konstant sein kann, als die Quantitäten (aktiven Massen) der die Polarisation bedingenden, an den Elektroden haftenden ausgeschiedenen Stoffe konstant sind. Während der Polarisationsmessung werden dieselben aber durch Entladung verbraucht. Bei kleinen Elektroden und solchen Stoffen, welche nur in geringem Masse in den Elektroden löslich sind, wird die Entladung daher so schnell vor sich gehen, dass der Punkt des Stillstandes des Voltmeters nur schlecht zu beobachten sein wird. Hoher Widerstand des Voltmeters und daher geringe Entladungsstromstärke der Polarisation werden diesen Übelständen entgegenwirken. Die elektrolytischen Tröge der Praxis besitzen hingegen meist eine so grosse Kapazität für die Polarisation, dass die Spannung der Polarisationsentladung daher von längerer Dauer wird.

Zwischen Kohlenelektroden findet man die Polarisation der Schwefelsäure zuweilen zu ca. 1.7 Volt, dies rührt von Verunreinigungen in den Kohlenelektroden her.

40. Übung X. Aufnahme einer Energiekurve durch Polarisationsentladung in ein Voltmeter.

Entladet man einen polarisierten elektrolytischen Trog durch ein Voltmeter von hohem Widerstande und beobachtet die Ausschläge des Instrumentes (und deren Änderung) in bestimmten Zeitintervallen, so erhält man eine Kurve, welche der Änderung der freien Energie des Systems in der Zeit (ungefähr) proportional ist. Wenn der Widerstand des Voltmeters gross ist gegen den Widerstand des elektrolytischen Troges, so dass die Polarisationsentladung langsam erfolgt, zeigt das Voltmeter einerseits die jeweilige (während der Entladung veränderliche) Spannung des Polarisationselementes an, anderseits messen wir aber in den gleichen Ausschlägen die Stromstärke, da einzig das System durch den Widerstand des Galvanometers geschlossen ist. Die Energie eines elektrochemischen Prozesses ist gegeben durch den Ausdruck $E.J.t$, in welchem E die Spannung, J die Stromstärke, t die Zeit bedeutet (Voltampèresekunden, Wattsekunden, Kilowattstunden). Die Spannung E kann direkt am Voltmeter abgelesen werden, die Stromstärke ist gegeben durch $\frac{E}{W}$, wobei W den Widerstand des Voltmeters bedeutet, mithin ist $JE = \frac{E^2}{W}$, wobei E die Ablesungen am Voltmeter bedeuten.

Die Entladung von Bleiplatten, welche elektrolytisch mit Bleisuperoxyd überzogen sind (wie solche zur Erfindung des Akkumulators geführt haben), bieten uns das grossartigste Beispiel, den Verlauf der Energiekurven studieren zu können. Zu diesem Zwecke ersetzt man die drei Kupferplatten im Kupfervoltameter durch drei Bleiplatten, und füllt das Volta-

metergefäss mit bestleitender Schwefelsäure (1.3 spez. Gewicht, 30 % H_2SO_4), schaltet die beiden äusseren Bleche parallel und macht sie zur Kathode, während das innere Blech Anode wird. Man schaltet nun das so hergestellte kleine Akkumulatormodell (wie in Nr. 37 Fig. 32) in einen Stromkreis mit Ampèremeter oder ampèremetrischer Vorrichtung und legt über die Klemmen des Troges ein Voltmeter.

Vor Beginn des Versuches versucht man durch Einschalten des Voltmeters, ob die Platten ohne Stromdurchgang gegeneinander neutral sind, d. h. ob eine Spannung zwischen derselben vorhanden ist. Sollte dies der Fall sein, so warte man, bis die Neutralität eingetreten ist, oder beschleunige diesen Vorgang durch Hervorbringung wiederholter Kurzschlüsse zwischen den Elektroden des Troges. Nachdem die Elektroden neutral sind, wird die Zeit abgelesen und gleichzeitig der (polarisierende) Hauptstrom von **bestimmter** Stärke eingeschaltet, wobei sich die Anode sogleich unter O-Entwickelung mit $Pb\,O_2$ überzieht, während an der Kathode H_2 entweicht. Nachdem man eine bestimmte Zeit hindurch elektrolysiert (polarisiert) hat, schaltet man den Hauptstrom aus und entladet die Polarisation des Troges durch das Voltmeter. Man beobachtet das Voltmeter sehr genau, zunächst etwa alle 30 Sekunden (wenn nötig in den ersten Stadien der Entladung alle 10—20 Sekunden), später etwa jede Minute. Die so erhaltenen Kurven E, t oder $\frac{E}{W}$, $t = J$, t oder auch $\frac{E^2}{W}$, t werden auf Koordinatenpapier eingetragen, die zugehörigen Energien in den Zeitdifferenzialen lassen sich aus den erhaltenen Beobachtungen berechnen und ebenfalls graphisch auftragen. Man wiederhole diese Beobachtungen vielfältig und beobachte den Einfluss der polarisierenden Stromstärke, sowie den Einfluss der Zeitdauer des polarisierenden Stromes.

41. Übung XI. Verlauf eines elektrolytischen Vorganges bei konstanter Stromstärke.

(Elektrolyse von Oxalsäure.)

Die während eines elektrolytischen Prozesses an den Elektroden umgesetzte Menge eines Stoffes ist dann der hindurchgegangenen Strommenge proportional, wenn nicht Nebenreaktionen vor sich gehen. Bei Stromdurchgang vermögen sich also gleichzeitig verschiedene Stoffe an den Reaktionen an der Elektrode zu beteiligen. Sind in einem Troge verschiedene Substanzen vorhanden, so hängt die Anzahl der an den Reaktionen der Elektrode beteiligten Stoffe von den Entladungspotentialen derselben ab, die ihrerseits wiederum von der Konzentration derselben bedingt werden. Hält man nun während eines elektrolytischen Prozesses die Stromstärke konstant, während gleichzeitig in dem Elektrolyten eine bestimmte Substanz umgesetzt wird, oder durch Abscheidung aus demselben verschwindet, so muss notwendigerweise die Spannung an der Elektrode in dem Masse als die Konzentration des betreffenden Stoffes abnimmt, steigen. Hierdurch ist aber anderen Stoffen Gelegenheit geboten, ebenfalls in das Spiel der Reaktionen eintreten zu können und so werden sich nach und nach bei dem Fortschreiten des elektrolytischen Vorganges verschiedene Reaktionen an den Elektroden superponieren oder auch gänzlich ablösen können. Wünscht man aber die Stromenergie nur für eine bestimmte Reaktion zu verbrauchen, so wird, wie ersichtlich, bei Anwendung von konstanter Stromstärke in solchen Fällen der Anteil derselben an der gewünschten Reaktion ein immer geringerer und geringerer werden. Das Verhältnis des thatsächlich zu einer bestimmten Reaktion verbrauchten Stromanteils zu dem hindurchgesandten Gesamtstrome nennt man die Stromausbeute.

Ein ausgezeichnetes Beispiel hierfür bildet die Elektrolyse eines Gemenges von Schwefelsäure und Oxalsäure. Zur

Elektrolyse verwendet man eine Lösung von 60 g Oxalsäure und 50 g Schwefelsäure in 1 Liter. Bei der Elektrolyse eines derartigen Gemisches tritt an der Anode ein Gemenge von Kohlendioxyd und Sauerstoff auf, indem zugleich Oxalsäure aus der Lösung verschwindet. Man bringt in den elektrolytischen Trog (Kupfervoltameter) als Kathode ein Nickelblech, als Anode eine Kohlenplatte (Platinbleche sind hierzu nicht zu empfehlen und müssten jedenfalls platiniert werden) und füllt ihn mit einem bekannten Volum des Gemenges der Säuren an, und elektrolysiert mit konstanter Stromstärke unter gleichzeitiger Beobachtung der Klemmenspannungen. Von Zeit zu Zeit (welche man notiert) pipetiert man 1 cm^3 aus der Lösung heraus und verfolgt den Fortgang der Reaktion durch Titration mittels Oxalsäure. Es ist zweckmässig, den Elektrolyten während der Reaktion durch Einblasen eines Luftstromes oder mindestens durch einen kräftigen Kohlensäurestrom aus einem Kippschen Apparate durchzurühren. Man berechnet die Stromausbeuten für Oxalsäure und trägt die erhaltenen Werte, sowie die dazugehörigen Klemmenspannungen in ein Koordinatenpapier ein.

42. Übung XII. Stromdichte.

Der Einfluss der Stromdichte oder Elektrolysierspannung auf die Grösse der Stromausbeute bei einem elektrolytischen Prozesse lässt sich ebenfalls an dem Oxalsäuregemisch studieren. Der Versuch wird in folgender Weise angestellt.

Man umwickelt einen Kohlenstift von einer Bogenlichtlampe (0,5 bis 1 cm dick, 15—20 cm lang) an seinem zugespitzten Ende mit Kupferdraht, so dass eine Kohlenelektrode entsteht, die man als Anode verwendet. Als Kathode dient ein dicker Kupferdraht oder Nickeldraht. Kathode und Anode werden in gleicher Entfernung fixiert, die Elektrolyse wird in einem kleinen Becherglase vorgenommen, dessen

Inhalt nach derselben titriert wird. Man wiederholt den Versuch mehrmals unter Anwendung verschiedener Stromstärken bei gleicher Elektrodenfläche (d. h. verschiedener Stromdichten).

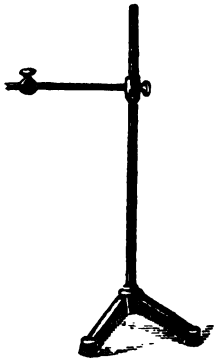


Fig. 34.

43. Das Elektrolysierstativ von Oettel.

Zum Einspannen von Elektroden dienen die Elektrolysierstative (Fig. 34). Der Fuss derselben soll genügend schwer sein, um festen Stand zu sichern. Die Höhe der Stative betrage mindestens ca. 40 cm, damit man das Stativ nicht auf Klötze u. dergl. setzen muss, wenn man bei der Elektrolyse erwärmen muss. Sehr zweckmässige Stative dieser Art liefert Haas & Stahl, Aue i. S.

44. Elektrodenhalter.

(Rich. Lorenz.)

Man verwendet bei der Elektrolyse in offenen Gefässen sehr häufig kleine Stative aus Messing zur Befestigung der Elektroden und zur Stromzuführung zu denselben, mehr oder weniger ähnlich denjenigen, die auch bei der quantitativen Elektroanalyse gebraucht werden. Wo aber viel elektrolysiert wird und eine grosse Zahl von Versuchen nebeneinander im Gang ist, hat diese Art der Elektrodenbefestigung etwas Umständliches, auch Kostspieliges, da der Bedarf an Stativen bald ein sehr grosser wird. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich kleine Elektrodenhalter anzuwenden, die in jedes gewöhnliche „chemische“ Stativ eingeklammert werden können.

Der Elektrodenhalter besteht (siehe Fig. 35) aus zwei voneinander isolierten Cylinderhälften C_1 und C_2, zwischen denen das Isolierungsmittel J liegt, die durch die isoliert geführte Schraube S fest miteinander verbunden sind. Jede Cylinderhälfte besitzt zwei Bohrungen; die eine durch den ganzen Cylinder hindurchgeführt mit etwas weiterem Loche dient zur Aufnahme des Stiftes, an welchem die Elektrode befestigt ist, die andere verrichtet den Dienst einer Klemmschraube zur Stromzuführung, sowie eventuell zur gleichzeitigen Anbringung der Zweigleitung für das Voltmeter. Die Entfernung der Elektroden in diesem Halter ist gerade auf 1 cm bemessen, was für viele Zwecke, wenn Stromdichten in Betracht kommen oder vergleichende Untersuchungen in verschiedenen Bädern ausgeführt werden, sehr angenehm ist.

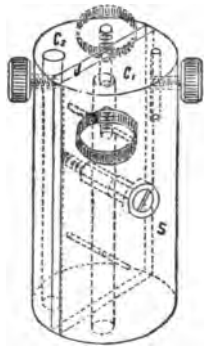


Fig. 35.

(Aus Zeitschr. f. Elektrochemie. IV. 15.)

Beim Gebrauche spannt man den Elektrodenhalter in die Klammer eines gewöhnlichen chemischen Stativs, nachdem man die Elektroden und Drähte in demselben befestigt hat, und senkt die Elektroden dann durch Herabschieben der Klammer an dem Stativ von oben in das Elektrolysiergefäss ein. Soll dieses erwärmt werden, so stellt man es auf einen Ring, der an demselben Stativ befestigt ist.

Zuweilen ist die Entfernung der Elektroden von 1 cm unbequem, in solchen Fällen verwendet man für jede Elektrode einen der angegebenen Elektrodenhalter, die man an demselben Stativ in je eine Eisenklammer einspannt.

Der Apparat wird von Herrn Albert Jöge, Mechaniker, Zürich V, Zeltweg 83, geliefert.

45. Übung XII. Benützung der Gasanalyse zur Verfolgung elektrochemischer Reaktionen (nach Oettel).

Um die Benützung der Gasanalyse zur Verfolgung elektrochemischer Reaktionen hat sich Oettel[1]) besondere Verdienste erworben. Die Oettelsche Methode beruht darauf, dass man gleichzeitig in den Stromkreis ein Knallgasvoltameter einschaltet und die Gase vergleicht, die sich in gleichen Zeiten im Voltameter und in der Versuchszelle gebildet haben. Dieselben müssen, wenn keinerlei Nebenreaktionen stattfinden, äquivalent sein. Die wesentlichste Anwendung hat diese Methode bei der Untersuchung der Kochsalz- oder Chlorkaliumelektrolyse gefunden, wenn diese Elektrolyse ohne Diaphragma ausgeführt wird.

Zu den Versuchen benutzt man[2]) ein cylindrisches glockenförmiges Gefäss von ca. 150 cm^3 Inhalt, das unten offen und oben mit einem Gummistopfen verschlossen ist, der mit einem kapillaren Gasableitungsrohr versehen ist. Das Gefäss wird in eine pneumatische Wanne gehängt, in der sich auch gleichzeitig das Knallgaseudiometer befindet. Es dient zum Auffangen der Gase aus dem gasdicht verschlossenen und mit Gasableitungsrohr versehenen Elektrolyseur. Als Elektrolyseur dient ein cylindrisches Standgefäss, das oben durch einen Gummistopfen verschlossen ist, der mit Gasableitungsrohr versehen ist, in der Art, wie das oben beschriebene Knallgasvoltameter von Oettel, also unter gleichzeitiger Anwendung eines Gummischlauchstückchens. Durch den Gummistopfen führen die beiden Platindrähte, an welche die Platinbleche als Elektroden befestigt sind. Das Gefäss wird mit gesättigter Kochsalzlösung oder Chlorkaliumlösung möglichst voll angefüllt. Der darüber stehende schädliche Raum

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie. 1894. 354. Elektrochem. Übungsaufgaben. Halle a. S. 1897. p. 23.

[2]) Vergl. auch Oettel l. c.

verursacht bei den Anfangsbestimmungen einige Fehler, die jedoch meist nicht wesentlich in Betracht fallen. Man schaltet nunmehr das Knallgasvoltameter und den so vorbereiteten Elektrolyseur in denselben Stromkreis hintereinander, in den zugleich ein Ampèremeter eingeschaltet wird. Die Klemmen des Elektrolyseurs werden ferner mit einem Voltmeter, zur Beobachtung des Verlaufes der Klemmenspannung während des Prozesses verbunden. Die beiden Gasableitungsrohre der beiden Gefässe kommen in die pneumatische Wanne und werden so eingestellt, dass jedes derselben unter den zugehörigen Apparat zum Auffangen der Gase zu liegen kommt. Man verbindet hierauf die beiden Röhren unter Beibehaltung ihres gegenseitigen Abstandes durch einen Draht, so dass letzterer fixiert ist und lässt das eine Ende des Drahtes über den Rand der pneumatischen Wanne hervorragen. Hierdurch ist die Einrichtung geschaffen, dass beim Ziehen an dem Ende des Drahtes die beiden Röhren gleichzeitig unter den beiden Gassammlern entfernt werden können, während sie umgekehrt auch gleichzeitig wieder darunter geschoben werden können, während die Röhrenenden jedoch unter Wasser verbleiben können. Zu Beginn des Versuches entfernt man die beiden Röhren unter den Gassammlern. Man stellt hierauf den Strom an und notiert Stromstärke und Zeit. Man lässt hierauf den Versuch eine kurze Zeit lang gehen (d. h. die Gasblasen unter dem Wasser der pneumatischen Wanne austreten), bis man annehmen kann, dass die Luft aus dem schädlichen Raume des Elektrolyseurs ausgetrieben ist. Hierauf schiebt man die beiden Röhren in der pneumatischen Wanne mit einem Ruck unter die Gassammler, die man vorher mit Wasser gefüllt hat; gleichzeitig notiert man die Zeit. Man füllt nunmehr die Gassammler und entfernt hierauf die beiden Röhren unter denselben abermals mit einem Ruck, wobei man abermals die Zeit notiert. Ferner liest man vor und nach diesem Versuche das Ampèremeter und das Voltmeter ab. Die Elektrolyse selbst lässt man stets unverändert

weiter gehen. Nur hat man, wenn der Ablauf des elektrolytischen Vorganges bei konstanter Stromdichte untersucht werden soll, eventuell von Zeit zu Zeit am Regulierwiderstand dafür zu sorgen, dass die Stromstärke konstant bleibt. Das in dem Knallgaseudiometer aufgesammelte Gasvolum wird abgelesen. Das Gasvolum unter der Glocke, aus dem Elektrolyseur, wird in eine Gasbürette übergezogen und ebenfalls gemessen. Bei der Elektrolyse von Kochsalz oder Chlorkalium ohne Diaphragma besteht dieses Gas aus einem Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff, dem eventuell geringe Mengen von Chlor beigemengt sein können. Letztere kommen jedoch im allgemeinen kaum in Betracht, und können vernachlässigt werden. Zur Analyse des Gasgemisches führt man dieses in eine Kugelbürette, die mit alkalischer Pyrogallollösung gefüllt ist, über, lässt den Sauerstoff (und die eventuell vorhandenen Spuren von Chlor) absorbieren und misst das erhaltene Wasserstoffvolum wieder zurück.

Die so gewonnenen analytischen Daten geben nunmehr über den Verlauf der Reaktion im Elektrolyseur in folgender Weise Auskunft: Bei der Elektrolyse von Kochsalz- oder Chlorkaliumlösung werden an der Kathode Wasserstoffionen in Freiheit gesetzt, während an der Anode Chlorionen entweichen. Durch ersteren Vorgang wird die Kathode alkalisch. Sobald das Alkali durch Diffussion resp. Zirkulation in der Flüssigkeit an die Anode gelangt, verschluckt es das dort auftretende Chlor unter Bildung von Hypochlorit. Würde dieser Vorgang quantitativ verlaufen, so müsste von dem Moment ab, wo das Alkali an die Anode gelangt, daselbst überhaupt kein Gas entweichen, während umgekehrt der an der Kathode entwickelte Wasserstoff demjenigen im Knallgasvoltameter entsprechen würde. Man erhält demgemäss die Ausbeute an Hypochlorit direkt aus der an der Kathode entwickelten Menge Wasserstoff. Thatsächlich wird aber während der Elektrolyse der Chloralkalien neben diesem Wasser zersetzt. Dies äussert sich durch das Auftreten von Sauer-

stoff an der Anode. Der Stromanteil, welcher zu dieser Arbeit verbraucht wird, lässt sich aus dem entwickelten Sauerstoff bestimmen. Zieht man nunmehr die diesem Sauerstoff äquivalente Menge Wasserstoff von dem an der Anode gefundenen ab, so erhält man diejenige Menge Wasserstoff, welche der Bildung des Hypochlorits äquivalent ist. Bis zu dieser Betrachtung des Prozesses müsste aber immer noch der von der Elektrolyse entwickelte Wasserstoff demjenigen im Knallgasvoltameter entsprechen. Thatsächlich bildet sich aber während des Verlaufes der Elektrolyse eine Differenz zwischen diesen beiden heraus. Es rührt dies davon her, dass bei Anwesenheit von beträchtlicheren Mengen von Hypochlorit letzteres an der Kathode durch Wasserstoff wieder zu Chloralkali reduziert wird. Den Grad dieser Reduktion erfahren wir aus der Differenz der im Elektrolyseur entwickelten Wasserstoffmenge von der im Knallgasvoltameter entwickelten. Man kann auf solche Weise durch die Gasanalyse in jedem Momente die auf den Verlauf der Elektrolyse bezüglichen Grössen, nämlich Hypochloritbildung, Wasserzersetzung und Reduktion berechnen und dieselben in Stromausbeuteprozenten ausdrücken.

Man lässt nun die Elektrolyse eine Zeit lang gehen und bestimmt von Zeit zu Zeit in der angegebenen Weise den Verlauf des Vorganges. Zum Schlusse fasst man die erhaltenen Daten in einer Tabelle zusammen, der man auch die beobachteten Voltmeterablesungen hinzufügt. Endlich stellt man sich die Resultate graphisch auf Koordinatenpapier dar.

Folgendes Beispiel der Berechnung sei angeführt:

Im Voltameter wurden erhalten 60 cm^3 Knallgas = 40 cm^3 H_2 + 20 cm^3 O_2 gleichzeitig aus der Versuchszelle 32 cm^3 Gas und zwar 30 cm^3 H_2 + 2 cm^3 O_2. Um die Ausbeute an Hypochlorit zu berechnen, hat man von der erhaltenen Menge Wasserstoff die äquivalente Menge des erhaltenen Sauerstoffes abzuziehen und die sogefundene Menge

ins prozentische Verhältnis zu der vom Knallgasvoltameter entwickelten Menge zu setzen.

$$30 - 4 = 26 \text{ cm}^3 H_2.$$

Die Stromausbeute beträgt: $\frac{26}{40} \cdot 100 = \underline{65{,}0\ \%}$

Die dem entwickelten Sauerstoff äquivalente Menge Wasserstoff ergiebt die Stromausbeute für die Wasserzersetzung . . . . . $\frac{4}{40} \cdot 100 = \underline{10{,}0\ \%}$

Die bei der Elektrolyse fehlende Menge Wasserstoff entspricht der Reduktion des Hypochlorits:

$$40 - 30 = 10 \text{ cm}^3 H_2 \quad \frac{10}{40} \cdot 100 = \underline{25{,}0\ \%}$$

Summe 100,0 %

Die vorstehende Untersuchungsmethode und Schlussweise ist nur solange richtig, als sich Hypochlorit bildet. In den späteren Stadien des Vorganges wandelt sich jedoch das Hypochlorit mehr und mehr in Chlorat um. Dementsprechend wird dann ein Teil des als Hypochlorit berechneten Stromanteiles zur Chloratbildung verwendet.

46. Übung XIV. Kochsalzzerlegung mit Diaphragma.

In ein cylindrisches Glasgefäss wird ein aufgerolltes Kupfer-, Nickel- oder Eisenblech als Kathode eingepasst, darin steht eine Tonzelle, welche in ihrem oberen Teil paraffiniert und hierauf mit einem gut paraffinierten Korkpfropfen verschlossen ist. Durch den Korkpfropfen führt ein kurzes Gasableitungsrohr, sowie der Stiel der Platinelektrode. Man füllt äusseres wie inneres Gefäss mit gesättigter oder 20 %iger Kochsalzlösung, die aus reinem NaCl hergestellt wird. Sollte die Lösung nicht rein sein, so lässt sie sich durch Zusatz von Soda von etwas Kalk und Magnesia befreien. Eine vorzügliche Methode, reines Kochsalz dar-

zustellen, besteht auch darin, dasselbe aus seiner gesättigten Lösung in Wasser durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure auszufällen. Da während der Elektrolyse Niveauverschiebungen im Diaphragma und ausserhalb desselben eintreten, muss zur quantitativen Verfolgung der Kochsalzzerlegung das Aussengefäss geaicht werden. Zu diesem Zwecke setzt man die bereits gefüllte und durchfeuchtete Tonzelle in den mit der Kathode versehenen Cylinder, giesst eine gewisse, abgemessene Quantität Kochsalzlösung ein, bis der Cylinder etwa $^3/_4$ voll ist und pipettiert nunmehr sorgfältig von 50 zu 50 cm^3 Kochsalzlösung in den Kathodenraum nach, indem man gleichzeitig auf der Tonzelle mit Bleistiftstrichen eine Skala anbringt.

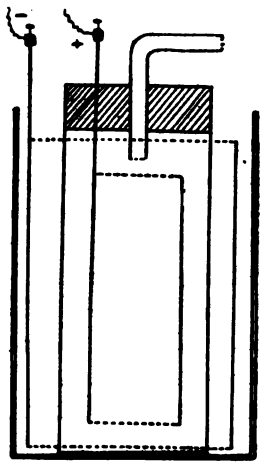


Fig. 36.

Nachdem der Versuch auf solche Weise vorbereitet ist, wird er unter gleichzeitiger Einschaltung eines Kupfervoltameters und eines Knallgasvoltameters in denselben Stromkreis mit einer konstanten Stromstärke von 3—5 Ampère in Gang gesetzt. An das Gasleitungsrohr des Anodenraumes wird ein umgebogenes Glasrohr zum Auffangen des Gases befestigt. Das anodische Gasableitungsrohr und das Gasableitungsrohr des Knallgasvoltameters, werden (wie in Versuch Nr. 45) an einen Draht gekuppelt, so dass sie gleichzeitig unter die zugehörigen Endiometer und pneumatischen Glocken geschoben werden können. Der Versuch wird nun in der Weise angestellt, dass man dem Kathodenraum etwa alle halbe Stunde eine Probe von 10 cm^3 mit der Pipette entnimmt, während man gleichzeitig die Kathodenplatte des Kupfervoltameters heraushebt und zu Wägung bringt. Um

den Versuch während dieser Operation nicht wesentlich zu unterbrechen, werden zwei Kathoden bereit gehalten. Eine, welche im Kupfervoltameter arbeitet, eine zweite in Reserve. Sobald erstere aus dem Voltameter entfernt ist, wird sogleich letztere an deren Stelle eingesetzt, wodurch der Versuch augenblicklich seinen Fortgang nimmt.

Die ausgenommene 10 cm^3 Probe wird mit Schwefelsäure und einem Indikator auf Alkali titriert. Hierauf wird die so neutralisierte Probe auf 200 cm^3 verdünnt und 20 cm^3 hiervon (= 1 cm^3 urspr. Probe) werden mit Silbernitrat auf Chlor titriert. Ferner liest man an den Aichstrichen auf dem Diaphragma jeweilig zu diesen Versuchen das Volumen der Lösung ab. Aus der gefundenen Alkalität und dem Volumen der Kathodenlösung, sowie den Angaben des Kupfervoltameters lassen sich die Stromausbeuteprozente der Alkaliausbeute berechnen.

In den zwischen diesen Beobachtungen fallenden Zwischenzeiten wird der Verlauf der anodischen Reaktion untersucht. Man schaltet die anodische Gasentwickelung gleichzeitig mit dem Knallgasvoltameterrohre nach der Uhr unter die zugehörigen Eudiometer und Glasglocken und fängt die Gase eine bestimmte Zeit hindurch auf (ca. 150 cm^3 Knallgas), worauf man unter abermaliger Notierung der Zeit die aneinander gekuppelten Gasrohre gleichzeitig wieder unter den Gasfängern entfernt. Als Sperrflüssigkeit für die aus dem Anodenraume kommenden Gase wird gesättigte Kochsalzlösung gewählt, lässt man überdies die Gase von Zeit zu Zeit durch die Sperrflüssigkeit streichen, so wird der Fehler in der Messung desselben durch Absorption ganz genügend klein. Auch die Gasbürette muss mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllt werden. Das anodische Gas besteht im allgemeinen aus einem Gemisch von Chlor und Sauerstoff. Man absorbiert das Chlor in einer *K O H*-Kugelpipette und hierauf mit der Phosphor- oder Pyrogallolpipette den Sauerstoff. Ein etwa verbleibender kleiner Gasrest (Stickstoff) wird als

Luft in Rechnung gesetzt, indem ein Viertel seines Volumes vom Sauerstoff abgerechnet wird. Aus diesen Gasanalysen, sowie aus den Angaben des Knallgasvoltameters lassen sich die Stromausbeuteprozente für den Chlorprozess berechnen.

Man beobachte ferner, während des Vorganges die Klemmenspannung am Troge und versuche durch Ausschalten die Polarisation zu ermitteln. Ferner empfiehlt es sich, mittels der Tauchelektrode die Widerstandsänderung während des Vorganges im Anodenraume nachzuweisen.

II. Teil.

Präparative Methoden.

47. Übung XV. Darstellung von Kaliumchlorat.

Man stellt eine Lösung her, welche sowohl gegen Kaliumchlorat, als auch gegen Kaliumchlorid gesättigt ist, macht dieselbe mit *KOH* alkalisch, bringt sie in ein Elektrolysiergefäss, in welchem als Kathode ein Nickel- oder Eisenblech, als Anode ein Platinblech verwendet ist. Um die Lösung während der Elektrolyse stets an *KCl* gesättigt zu erhalten, hängt man ein mit festem *KCl* gefülltes Beutelchen aus Leinwand in das Gefäss ein. Bei der Elektrolyse wird das gelöste Kaliumchlorid in Chlorat umgewandelt, das, da die Lösung gegen dieses Salz gesättigt ist, alsbald ausfällt und zu Boden sinkt. Gleichzeitig gehen aus dem Beutelchen neue Anteile Kaliumchlorid in Lösung. Der Elektrolyt verharrt nach dieser Methode während der ganzen Operation in unveränderlichem Zustande.

Fig. 37.

Für gewöhnlich geht man von einer chloratfreien Lösung aus, in diesem Falle muss man auf das Erscheinen der ersten Chloratkrystalle etwas länger warten.

Die Theorie des Prozesses besteht darin, dass an der Anode intermediär Chlor gebildet wird, das sich mit dem Kali zu Kaliumhypochlorid vereinigt und sogleich durch die sich neben dem Chlor ebenfalls entladenden Hydroxylionen zu Chlorat oxydiert wird. An der Kathode wird der Betrag des verschwindenden *KOH* durch Neubildung ergänzt.

48. Übung XVI. Darstellung von Kaliumperchlorat.

Die Darstellung dieses Salzes geschieht in ähnlicher Weise, wie diejenige des Kaliumchlorats. Man stellt sich eine wässerige Lösung von Kaliumchlorat her, welche bei 0^0 gegen dieses Salz nahezu gesättigt ist, und säuert diese Lösung ein wenig mit Schwefelsäure an. Nunmehr verfertigt man ein Beutelchen aus Kaliumchlorat, das in den Elektrolyten eingehängt wird. Als Anode dient ein Platinblech, als Kathode ein Streifen Nickelblech. Die Elektrolyse wird bei 0^0 durchgeführt, indem man die Elektrolysierzelle in ein Gefäss mit Eis einsetzt.

49. Einschmelzen von Platindrähten in Glasröhren.

Zum Einschmelzen eines Platindrahtes in ein Glasrohr bläst man in das Glas eine kleine Öffnung, durch welche der Draht gesteckt wird, dessen einzuschmelzende Stelle **vorher** mit einem Tropfen Einschmelzglas umhüllt wurde. Man lässt die Gläser zusammenschmelzen und kühlt langsam ab.

In neuerer Zeit verfertigt die Firma Schott & Gen., Jena, Glas von dem gleichen Ausdehnungsköffizienten wie Platin (sog. Platinglas) in solchem lässt sich das Einschmelzen o h n e Einschmelzglas besorgen, und ferner wird jede Bildung von Rissen, Kapillaren etc. zwischen Platindraht und Glas beim Abkühlen vermieden. Die Verwendung von Platinglas im elektrochemischen Laboratorium muss nach unseren hiesigen Erfahrungen sehr warm empfohlen werden!

50. Übung XVII. Darstellung von Kaliumpersulfat.

(K. Elbs, d. prakt. Chem. 48. 185. Elbs und Schönherr, Z. f. Elektrochemie. 1. 417. 468. 473. II. 162. 247. 471.)

Man bereitet eine kaltgesättigte Lösung von Kaliumsulfat in Schwefelsäure vom sp. G. 1.3 und elektrolysiert dieselbe unter Anwendung von hohen Stromdichten an einer Platinanode und unter starker Abkühlung.

Zur Darstellung bedient man sich des folgenden Apparates: Eine poröse Thonzelle (Fig. 38) wird mit einer Bleischlange lose umwickelt, an deren Enden Kautschukschläuche befestigt sind, so dass Kühlwasser durch die Schlange zirkulieren kann; sie dient gleichzeitig als Kathode. Bleischlange und Thonzelle werden hierauf in ein cylindrisches Elektrolysiergefäss, das mit bestleitender Schwefelsäure gefüllt ist, eingesenkt. Als Anode in der Thonzelle dient ein in einem Glasrohr eingeschmolzener Platindraht, dessen herausragender Teil eine hohe Stromdichte bewirkt.

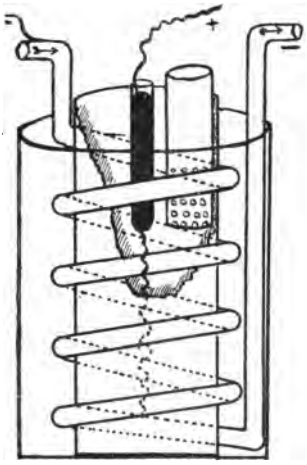


Fig. 38.

In die Thonzelle wird die kaltgesättigte Kaliumsulfatlösung in Schwefelsäure gefüllt. Man bereitet sich ferner vor der Gebläselampe ein kleines Probierröhrchen, dessen Boden mit zahlreichen kleinen Löchern versehen ist, stopft dasselbe mit angefeuchtetem festen Kaliumsulfat aus und hängt es oben in die Thonzelle herein. Diese Vorrichtung dient dazu, die Sättigung des Elektrolytes gegen Kaliumsulfat während der Elektrolyse aufrecht zu erhalten.

Während der Elektrolyse, die mit passender Stromdichte durchgeführt werden muss, setzt sich das Kaliumpersulfat

am Boden der Thonzelle ab und wird, wenn sich eine genügende Menge angesammelt hat, abgezogen.

Ammoniumpersulfat lässt sich auf dieselbe Weise darstellen.

Zur Darstellung kleinerer Mengen von Kaliumpersulfat eignet sich der beistehende Apparat.

Ein weites Probierglas (Fig. 39) *P* enthält den Elektrolyten, die Anode *A* besteht aus einem Platindraht, der grösstenteils von einem ausgezogenen Glasrohr *G* umschlossen ist, sie ragt bis auf den Boden des Gefässes. Die Kathode *K* wird durch eine Schlinge aus Platindraht gebildet und befindet sich oben nahe der Flüssigkeitsoberfläche. Damit die an der Anode sich entwickelnden Sauerstoffblasen die Flüssigkeit aus der Umgebung der Anode nicht fortführen können, noch selbst an die Kathode gelangen, werden sie von dem trichterförmig erweiterten Glasrohre *R* aufgefangen und nach oben geleitet. Zur Kühlung wird der ganze Apparat während der Elektrolyse in ein Becherglas mit Eis eingetaucht. Stromdichte an der Anode 100 $^{Amp.}/_{1\ cm^2}$.

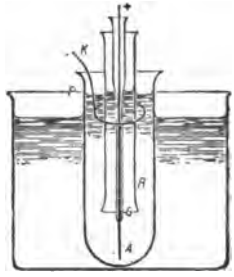


Fig. 39.

(Aus d. Zeitschr. f. Elektrochemie. II. 162.)

Zur Herstellung dieses Apparates müssen die Platindrähte, welche als Elektroden dienen, in Glasröhren eingeschmolzen werden (vergl. hierüber Nr. 49). In letzterem kleinen Apparate lässt sich auch leicht freie Überschwefelsäure darstellen, wenn man zur Elektrolyse eine Schwefelsäure von 1.4 sp. G. verwendet.

Reaktionen der Überschwefelsäure und ihrer Salze.

Von den Alkalisalzen der Überschwefelsäure ist das Kaliumsalz am schwersten löslich, von Ammonsalz leichtlöslich. Die Reaktionen beruhen auf Oxydationswirkungen unter Rückbildung von Sulfat oder Schwefelsäure.

1. Die freie Säure zerfällt in wässeriger Lösung in Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd nach der Gleichung

$$H_2 S_2 O_8 + 2 H_2 O = 2 H_2 SO_4 + H_2 O_2.$$

2. Lösungen von Metalloxydulsalzen werden in Oxydsalze übergeführt. Z. B. $Fe_2 SO_4 + H_2 SO_4$ in $Fe_2(SO_4)_3$. $Sn Cl_2 + H Cl$ in $Sn Cl_4$. Man konstatiert die Überführung bei Eisen mittels Kali oder Ferrocyankalium, bei Zinn mittels Schwefelwasserstoff.

3. Eine Lösung von Ammonium oder Kaliumpersulfat giebt mit Bleinitrat einen weissen, durch Bleisuperoxydbildung rasch sich bräunenden Niederschlag. In saurer Lösung wird kein Superoxyd gebildet.

Analytische Bestimmung des Persulfates:

Man löst eine gewogene Menge von Kaliumpersulfat in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und fügt zu der Lösung einen Überschuss von Ferroammoniumsulfat von bekanntem Wirkungsgrad (24 g im Liter), das von der Überschwefelsäure zu Ferrisulfat oxydiert wird nach der Gleichung:

$$H_2 S_2 O_8 + 2 Fe SO_4 = Fe_2 (SO_4)_3 + H_2 SO_4.$$

Das unverändert gebliebene Ferroammonsulfat wird mit Kaliumpermanganat von bekanntem Gehalte zurücktitriert.

51. Übung XVIII. Darstellung von Metallhydroxyden.

Eine ganz allgemeine, elektrochemische Methode zur Darstellung aller in Wasser, resp. neutralen Salzlösungen unlöslichen Metallhydroxyden, ist folgende:

Man wählt je nach Bedürfnis ein Bad von Kalium- oder Natrium-, Chlorid-, Sulfat-, Nitrat oder -Acetat in einem möglichst hohem Elektrolysiergefässe und taucht in dasselbe eine Kathode aus Platin, Nickel, Eisen oder Blei und eine Anode desjenigen Metalles, dessen Hydroxyd dargestellt werden soll. Anode und Kathode sollen hierbei in möglichst

weiter Entfernung von einander stehen und nicht bis auf den Boden des Gefässes herabragen. Beim Hindurchleiten des Stromes wandert das Anion an die Anode und löst dort Metall auf. Um die Kathode bildet sich Alkalihydroxyd. Beide Lösungen sinken in Schlieren zu Boden des Gefässes, wo sie sich mischen und die Hydroxydausfällung stattfindet. Das Hydroxyd sammelt sich am Boden des Elektrolysiergefässes an, und wird, wenn sich eine genügende Menge gebildet hat, abgezogen.

Es ist zweckmässig, mit nicht allzu hohen Stromdichten zu arbeiten und nicht umzurühren, damit der Niederschlag sich langsam bildet.

Viele derartige Kombinationen bilden galvanische Elemente, wenn als Kathode eine Kupronplatte verwendet wird, es genügt daher vielfach, sie einfach durch einen passenden äusseren Widerstand (z. B. 10 Ω) zu schliessen, wodurch die Anwendung einer äusseren Stromquelle erspart wird.

52. Kupronelektroden.

Man erhält im Handel, herrührend von dem sogenannten Kupronelement $Zn \mid NaOH \mid CuO$ Kupferoxydplatten, die durch Zusammenpressen und Formen von Kupferoxyd zu Elektroden hergestellt sind. Dieselben können in alkalischen Lösungen sehr zweckmässig als Anoden oder Kathoden Verwendung finden, hingegen lösen sie sich in sauren und ammoniakalischen Lösungen auf und sind darin unbrauchbar. Die Kupronelektroden lassen sich als Kathode in Kali- oder Natronlauge verwendet, zunächst leicht zu Kupferoxydulelektroden entladen, doch auch weiter zu schwammförmigem metallischen Kupfer. Umgekehrt können die so erhaltenen und entladenen Platten in denselben Lösungen als Anode verwendet, wieder in Kupferoxyd umgewandelt werden. Wünscht man für präparative Zwecke aus einer alkalischen Lösung Wasserstoff oder Sauerstoff während einer Elektrolyse zu

entfernen ohne ein Tondiaphragma anwenden zu müssen, so verwendet man hierzu am besten geladene oder entladene Kupronplatten. Betreffs Ladung oder Entladung einer Kupronplatte stellt man dieselbe in ca. dreifach normaler Kalilauge in die Mitte zwischen zwei parallel geschaltete Nickelblechelektroden und behandelt sie solange als Anode oder Kathode, bis die Ladung oder Entladung vollendet ist.

53. Übung XIX. Darstellung von Kaliumpermanganat.

(R. Lorenz, Z. anorg. Chem. 12. 293.)

Man bereitet eine bei 0° gesättigte Lösung von Kaliumkarbonat und bringt dieselbe in ein cylinderförmiges Elektrolysiergefäss. Als Anode verwendet man ein Stück Ferromangan oder reines Mangan, das man zuvor an einen Eisendraht anlötet. Die Lötstelle wird hierauf mit geschmolzenem Paraffin übergossen, um sie vor Angriff während der Elektrolyse zu schützen. Als Kathode verwendet man eine Kupronplatte (Kupferoxydplatte, siehe Nr. 52), die man vorher sorgfältig in Kalilauge aufgeladen hat. Ferner kann als Kathode ein Nickel- oder Eisenblech dienen, das in ein Tondiaphragma gestellt wird.

Das während des Stromdurchganges erzeugte Permanganat wird durch Oxalsäure titriert.

Man bestimme die Stromausbeute bei verschiedenen Stromdichten und in verschiedenen Zeiten des Prozesses. Die Stromausbeute bei diesem Prozess ist keine erhebliche und die Stromdichte hat wenig Einfluss.

54. Übung XX. Darstellung von Kaliumchromat.

(R. Lorenz, Z. anorg. Chem. 12. 396.)

Der Versuch wird, wie die Darstellung des Permanganats ausgeführt. Als Anode wird Ferrochrom oder reines Chrom verwendet.

Die Stromausbeute ist durch Titration des gebildeten Chromates festzustellen, sie ist eine ausgezeichnete.

55. Übung XXI. Darstellung von Plumbisulfat.

(K. Elbs und F. Fischer, Z. f. Elektrochem. VI. 343.)

Ein als Anodenraum dienendes, geräumiges Glasgefäss und eine darin aufgehängte Tonzelle als Kathodenraum werden mit reiner Schwefelsäure vom spez. G. 1,7 bis 1,8 gefüllt. Die Anoden bestehen aus zwei blanken Walzbleiplatten, die Kathode aus einer Bleirohrschlange mit langen, über die Seiten des Glasgefässes heruntergebogenen Enden, welche mit Schläuchen zur Zu- und Abfuhr von Kühlwasser verbunden sind. (Die Gummischläuche dürfen nicht dem von den Anoden aufsteigenden ozonhaltigen Sauerstoffgase ausgesetzt sein, weil sie sonst rasch undicht werden.) Man elektrolysiert mit einer Stromdichte von 2 bis 6 Ampère auf 1 qdm und hindert durch zeitweise Kühlung im Kathodenraum ein Ansteigen der Wärme im Anodenraum über 30°. (Je höher die Temperatur ist, um so leichter findet Bleisuperoxydabscheidung durch hydrolytische Spaltung des Disulfates statt; zugleich nimmt die nutzlose Sauerstoffentwickelung zu, so dass praktisch bei etwa 40° die zulässige obere Temperaturgrenze liegt.) Meist erscheint in der Anodenflüssigkeit bald eine weisse Trübung, und allmählich setzt sich auf dem Boden des Anodenraumes ein weisser Schlamm ab, rohes Plumbisulfat, während die blassgrünlichgelb gefärbte Flüssigkeit eine Lösung von Bleidisulfat in Schwefelsäure ist. Sollten sich während der Elektrolyse auf den Anodenplatten braune Flecken von Bleisuperoxyd bilden, so zieht man die Anoden aus der Flüssigkeit, wäscht sie mit angesäuerter Natriumnitritlösung, reibt sie mit Sand trocken und setzt sie wieder ein. Zweckmässig verwendet man eine reichliche Menge Anodenflüssigkeit; denn diese konzentriert sich während des Versuches, und ihre Leitfähigkeit nimmt

um so rascher ab, je geringer die Menge ist. Man kann bei einiger Vorsicht übrigens während der Elektrolyse die Anodenflüssigkeit, wenn ihr Widerstand allzusehr gestiegen ist, verdünnen, indem man durch Kühlung die Temperatur möglichst erniedrigt und an der Gefässwand kalte, verdünnte Schwefelsäure unter dem Flüssigkeitsspiegel langsam zutreten lässt.

Nach einigen Stunden entfernt man aus dem Apparate die Thonzelle und die Elektroden, nachdem man etwa auf den Anoden aufsitzende Salze in die Säure hinein abgeschabt hat, rührt den Bodensatz auf und giebt den ganzen Inhalt des Anodenraumes in eine gut schliessende Stöpselflasche. Hier setzt sich nach einigen Tagen der grösste Teil des Plumbisulfates als Schlamm zu Boden; an den Wänden und auf der Oberfläche des Schlammes scheidet sich oft eine beträchtliche Menge des Salzes in Gestalt weisser, undeutlich krystallinischer Körner aus.

Die Stromausbeute schwankt und beträgt durchschnittlich 60 % der theoretischen an unreinem Plumbisulfat. Unter Schwefelsäure von 1,7 spez. Gewicht hält sich das Salz bei Zimmerwärme und im Dunkeln anscheinend unbegrenzt.

Um das trockene Bleidisulfat zu erhalten, giesst man die Schwefelsäure ab und streicht den Schlamm auf Thonplatten, welche man über Schwefelsäure einige Stunden in den Exsiccator legt; dann überträgt man die Masse auf neue Thonplatten, lässt wieder einige Zeit im Exsiccator liegen und setzt dies Verfahren fort, bis man ein ganz trockenes Pulver erhält, welches sich beim Aufbewahren in trockener Luft nicht verändert. Die so gewonnene Substanz besteht zu 60 bis 85 % aus Plumbisulfat; der Rest ist Plumbosulfat. Die körnig abgeschiedene Substanz ist viel reiner; man kann davon einigermassen grössere Mengen erhalten, wenn man vor Unterbrechung der Elektrolyse die Temperatur etwa eine Stunde lang auf 40° bis 50° steigen lässt, die annähernd klare, blassgrüngelbe Anodenflüssigkeit abhebert und gut verstopft kalt stehen lässt. Das in der Wärme leichter lösliche

Salz scheidet sich dann allmählich in körnigen Krusten aus, deren Gehalt an Bleidisulfat zwischen 85 bis 99 % schwankt. Den am Boden des Anodenraumes abgelagerten Schlamm verarbeitet man auf gewöhnliche Weise.

Eine befriedigende Reinigung der Hauptmasse des Reaktionsproduktes ist bisher nicht gelungen.

Wenn die Bleidisulfatbildung richtig im Gange ist, gehen die Bleianoden gleichmässig in Lösung und werden dabei ganz blank.

Bei Stromdichten unter 0,5 Ampère auf 1 qdm entsteht fast ausschliesslich Plumbosulfat. Stromdichten über 10 Ampère auf 1 qdm eignen sich nicht wegen allzugrosser Erwärmung in der Nähe der Anoden.

Durch Elektrolyse einer Lösung von Bleisulfat in konzentrierter Schwefelsäure mit Platinanoden erhält man kein Beidisulfat.

Eigenschaften und Reaktionen des Plumbisulfates.

Plumbisulfat ist ein ganz undeutlich krystallinisches Pulver, weiss, jedoch meist mit einem Stich nach grünlichgelb, schwer löslich mit blassgrüngelber Farbe in konzentrierter Schwefelsäure und in Pyroschwefelsäure. Mit allen sonst üblichen Lösungsmitteln geht es entweder chemische Umsetzungen ein oder es löst sich nicht in denselben.

Die Auflösung von Plumbisulfat in konzentrierter Schwefelsäure scheint Plumbisulfatschwefelsäure $H_2\,Pb\,(SO_4)_3$ zu enthalten, entsprechend dem Kaliumplumbisulfat $K_2\,Pb\,(SO_4)_3$.

Wasser zersetzt das Plumbisulfat augenblicklich in Schwefelsäure und Bleisuperoxyd, bezw. dessen Hydrate. Verdünnte Schwefelsäure bewirkt um so rascher hydrolytische Spaltung, je verdünnter sie ist; bei etwa 1,650 bis 1,653 spez. Gewicht und Zimmertemperatur liegt die Grenze für diese Reaktion. Mit einer Säure von 1,70 spez. Gewicht darf man das

Plumbisulfat bis auf 50° erwärmen, bis sich Bleisuperoxyd abscheidet. Beim Erwärmen mit einer Säure vom spez. G. 1,80 tritt bei 100° die Reaktion ein

$$Pb(SO_4)_2 = PbSO_4 + SO_3 + O$$

hydrolytische Spaltung ist hierbei keine mehr vorhanden.

Von konzentrierter kalter Salzsäure wird das Plumbisulfat mit gelber Farbe leicht zu Bleitetrachlorid, bezw. zu Bleitetrachlorid-Chlorwasserstoffsäure gelöst. Aus der Lösung scheiden sich auf Zusatz von Chlorkalium oder Chlorammonium nach einigem Schütteln gelbe Krystalle von Kaliumplumbichlorid $K_2 Pb Cl_6$ oder Ammoniumplumbichlorid $(NH_4)_2 Pb Cl_6$ aus.

In Eisessig löst sich das Plumbisulfat teilweise zu Plumbiacetat auf. Nach dem Auflösen des Disulfats in kleinen Portionen in Eisessig unter Erwärmung 40 bis 50°, krystallisiert beim Abkühlen Bleitetracetat in weissen Nadeln.

Kalte, konzentrierte, mit Eisessig schwach angesäuerte Kaliumacetatlösung löst Plumbisulfat unter Bildung von Kaliumplumbiacetat. Beim Verdünnen dieser Lösung trübt sie sich bei gewöhnlicher Temperatur (sogleich beim Erhitzen) unter Abscheidung von Bleisuperoxyd.

Bleisulfat einerseits und Bleipersulfat in saurer Lösung oder freie Überschwefelsäure anderseits zerstören sich gegenseitig unter Sauerstoffentwickelung nach der Gleichung:

$$Pb(SO_4)_2 + H_2S_2O_8 = PbSO_4 + H_2SO_4 + 2SO_3 + 2O.$$

Plumbisulfat ist ein kräftiges Oxydationsmittel. Ferrosalzlösungen werden bei Zimmerwärme zu Ferrisalz, Alkohol zu Aldehyd oxydiert; Oxalsäure liefert Kohlensäure. Aus verdünnten Halogen-Wasserstoffsäuren werden die Halogene frei gemacht. Jod wird in Jodsäure übergeführt.

In einem Überschuss von kalter, 20 %iger Natronlauge löst sich Bleidisulfat leicht auf.

Die alkalische Lösung liefert beim Neutralisieren mit einer Säure einen rotbraunen, voluminösen Niederschlag, der genau wie Eisenoxydhydrat aussieht. In kalter Salzsäure

löst er sich zu Bleitetrachlorid, in Eisessig zu Bleitetracetat, in Alkali zu Plumbat. Konzentrierte Schwefelsäure erzeugt nebeneinander Bleisuperoxyd, Bleisulfat und Sauerstoff, aber keine fassbare Menge Bleidisulfat. Lässt man den rostfarbigen Niederschlag an der Luft bei Zimmerwärme trocknen, so färbt er sich allmählich dunkler, verliert seine grosse Reaktionsfähigkeit und wandelt sich schliesslich in dunkelbraunes Bleisuperoxyd um.

56. Rührvorrichtungen und Elektromotoren.

Viele rein chemische, wie auch elektrochemische Reaktionen erfordern es, dass während ihres Verlaufes das Reaktionsgemisch durch fortwährendes Rühren homogen erhalten werde. In elektrochemischen Laboratorien, wo stets verschiedene

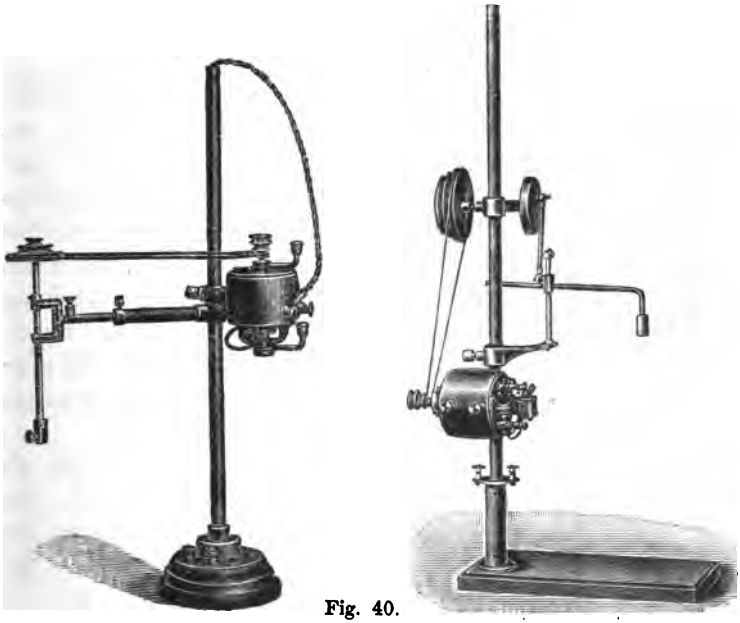


Fig. 40.

(Aus: Katalog der elektrotechn. Werkstätte, Darmstadt.)

Stromquellen zur Verfügung stehen, geschieht das Rühren am bequemsten durch kleine Elektromotoren. Es können zu diesem Zwecke kleine Spielzeugmotoren gebraucht werden. Jedoch zeigt sich bei längerem Gebrauche sehr bald, dass diese Motoren nicht den Anforderungen eines regelmässigen Betriebes gewachsen sind, erstens ist der Stromverbrauch bei sehr kleinem Nutzeffekt ein unverhältnismässig grosser, ausserdem sind bei regelmässigem Gebrauch die Bürsten schon nach wenigen Tagen durchgebrannt oder die Lager ausgelaufen. Recht gute, rationell arbeitende Motoren, sowie auch ganze Rühr- und Schüttelapparate liefert die „elektrotechnische Werkstätte in Darmstadt“ (Fig. 40). Die Rührapparate kann man sich auf einfache Weise auch selbst herstellen. Die Rührer selbst können verschiedene Formen haben, in einigen Fällen wird man sich mit mehrfach gekrümmten Glasstäben begnügen, in anderen Fällen, wo es auf starke Durchmischung ankommt, wird man sich mit Vorteil der Wittschen Centrifugalrührer bedienen. Diese bestehen aus kleinen, unten offenen Glasbirnen, welche an der weitesten Ausbauchung einen Kranz von Löchern tragen. Durch das schnelle Rotieren wird die Flüssigkeit aus den seitlichen Löchern ausgespritzt und neue von unten nachgesogen.

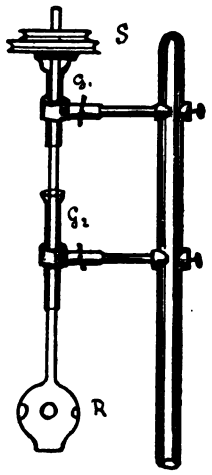


Fig. 41.

Der Rührer *R* (Fig. 41) wird an einen geraden Glasstab von 3—5 mm Durchmesser und 25—30 cm Länge angeschmolzen; am anderen Ende des Glasstabes wird eine kleine hölzerne Transmissionsscheibe (*S*) mit Schnurlauf befestigt. Als Lager und Führungen für die Glasachse dienen zwei Stück Glasrohr (G_1 und G_2), in welche der Glasstab eben hineinpasst und sich leicht, ohne sich zu sperren, drehen lässt. Diese

tragen am oberen Ende je eine trichterartige Erweiterung; der Rand dieser Erweiterungen muss gut rundgeschmolzen sein, damit die Holzrolle, die auf der einen derselben (G_1) aufliegt, sich möglichst reibungslos drehen kann. Um jede Reibung in den Führungen zu vermeiden, werden in jedes der Trichterchen einige Tropfen Glycerin gegossen. Der ganze Apparat wird so montiert, dass die beiden Glasröhrchen gut centriert in ein Bunsensches Stativ geklemmt werden, so dass die Achse ohne sich zu sperren leicht gedreht werden kann.

Auf diese Weise kann man sich mit einfachen Mitteln sehr gut funktionierende Rührvorrichtungen herstellen, welche vor den gekauften ausser der Billigkeit den Vorteil haben, dass sie sich sehr leicht den jeweiligen Verhältnissen anpassen lassen und aus Glasteilen, statt aus Metallteilen bestehen.

57. Übung XXII. Elektrolytische Raffination von Kadmium.

Darstellung von reinem Kadmium.

(F. Mylius und R. Funk, Z. anorg. Chem. 13. 157.)

Als Verunreinigung des Kadmiums des Handels kommt neben Zink wesentlich Blei in Betracht, ferner Spuren von Eisen. Man bereitet sich als Elektrolyten eine konzentrierte Lösung von Kadmiumsulfat und bringt dieselbe in einen viereckigen Glastrog. Als Anode verwendet man eine dicke Kadmiumstange aus käuflichem Rohkadmium, die man sich selbst herstellt. Zu diesem Zwecke schmilzt man in einem Reagenzglase aus schwerschmelzbarem Glase das Rohkadmium, steckt in das geschmolzene Metall einen Eisendraht als Stromzuführung, lässt erkalten, und zerschlägt hierauf das Glasrohr. Vor dem Gebrauche als Anode wird der Kadmiumstab mit einem Seidenlappen lose umwickelt. Die Elektro-

lyse wird hierauf in der Art eingerichtet, dass in einem rechteckigen Trog (von der Form des Kupfervoltameter-Troges, vergl. Nr. 5) der Kadmiumstab in der Mitte als Anode angeordnet wird (vergl. Fig. 42) A, während die Kathoden K_1 und K_2 sich an beiden Seiten des Troges befinden. Zwischen beiden Elektroden befinden sich die Centrifugalrührer R_1 und R_2, welche durch einen rasch laufenden, kleinen Elektromotor getrieben werden (Rührer und Elektromotore vergl. Nr. 56). Als Kathoden kommen Platin, oder Kadmiumbleche, oder Kohle in Verwendung. Die Stromdichte beträgt 0,5 bis 1 Ampère pro dm^2 Anodenfläche.

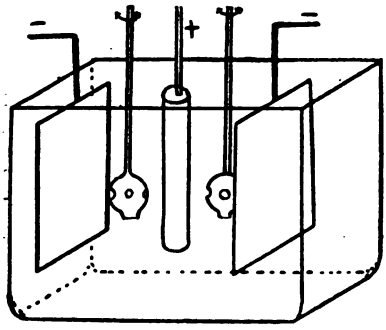


Fig. 42.

Von der Anode wird das locker anhaftende kadmiumhaltige Blei hin und wieder abgebürstet.

Bei dem an der Kathode sich ablagerndem Kadmium ist „Schwammbildung“ nicht sehr zu befürchten. Um dieselbe ganz zu vermeiden, wird der Elektrolyt ein wenig sauer gemacht und es muss dafür gesorgt werden, dass er während der Elektrolyse sauer bleibt. Wenn man versäumt, im Bade ein kräftiges Rührwerk anzubringen, so macht es Schwierigkeiten, dickere Metallplatten an der Kathode zu erzeugen; die Niederschläge werden sehr leicht rauh, von einzelnen hervorragenden Krystallen, wodurch ein Auswechseln des Kathodenbleches nötig wird.

Die Kadmiumniederschläge lassen sich leicht von den Kathodenblechen ablösen. Nachdem das Metall getrocknet ist, wird es dann in Glasgefässen zusammengeschmolzen.

58. Übung XXIII. Elektrolytische Raffination von Zink.

Darstellung von reinem Zink.

(F. Mylius und O. Fromm, Z. anorg.. Chem. 9. 144.)

Die Verunreinigungen des „reinen“ Zinks sind wesentlich Blei, Kadmium, Eisen. Die elektrolytische Reinigung desselben wird in genau gleicher Weise durchgeführt, wie diejenige des Kadmiums (Nr. 57). Nur ist es hierbei zweckmässig, die Kathode in die Mitte (als Blech) anzuordnen, hingegen zwei Zinkanoden an den Seiten des Gefässes zu verwenden, da es nötig ist, die Kathode an beiden Seiten mit Zink zu überziehen, weil sonst an der Rückseite der Kathode graues Zink sich abscheidet. Als Material für die Kathode verwendet man Zink, Platin, oder Kohle. Als Elektrolyt dient eine konzentrierte Lösung von Zinksulfat, der ein wenig freie Säure zugesetzt ist. Der Gehalt der Sulfatlösung an freier Säure braucht nicht mehr als 0,1 % zu betragen. Der Säuregehalt muss während der Elektrolyse konstant gehalten werden. An der Kathode darf keine sichtbare Wasserstoffentwickelung stattfinden, bemerkt man dort das Auftreten von einzelnen Gasblasen, so kann man dieselben durch Emporheben der Kathode entfernen.

Die Stromdichte beträgt 1 Ampère pro 1 dm^2.

Das erhaltene Zink wird von den Kathoden abgelöst und nach dem Trocknen umgeschmolzen.

59. Übung XXIV. Elektrolytische Reinigung von Quecksilber.

(Nach W. Jaeger, W. A. (1893) 48. 209.)

Zur Darstellung von Normalelementen und viele andere Zwecke muss das in Verwendung kommende Quecksilber gereinigt werden.

Die elektrolytische Reinigung geschieht auf folgende Weise:

Als Flüssigkeit, aus der das Quecksilber niedergeschlagen wird, wählt man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, wie sie durch Einwirkung von Salpetersäure auf überschüssiges Quecksilber erhalten wird.

Man bringt auf den Boden eines Glascylinders oder eines grösseren runden Batterieglases ein Platinblech als Kathode (oder schon vorher gereinigtes Quecksilber), hierauf stellt man auf einen Glasdreifuss in das Gefäss eine Krystallisierschaale, welche mit dem zu raffinierenden Quecksilber gefüllt ist und verwendet dieses als Anode. Das Gefäss wird mit Merkuronitratlösung angefüllt. Die Stromdichte kann bis etwa 0,012 $^{\text{Ampère}}/_{1\ \text{cm}^2}$ gesteigert werden.

Es ist zweckmässig, den Elektrolyten, der sich an der Anode stark konzentriert, umzurühren.

60. Übung XXV. Darstellung von Jodoform.

Man bringt in ein Becherglas eine Kathode aus Nickeldrahtnetz und eine hohe Thonzelle mit einer Anode aus Platin. Als Anodenflüssigkeit dient eine Lösung von 10—15 g wasserfreier Soda und 10 g KJ in 100 cm^3 Wasser und 20 cm^3 Alkohol, als Kathodenflüssigkeit wird eine Sodalösung von mittlerer Konzentration verwendet. Das Bad wird auf 60 bis 70° erwärmt, was durch Einsetzen in eine Porzellanschale, die mit Wasser gefüllt ist, oder in eine Eisenschale bewirkt wird. Die Stromdichte an der Anode soll etwa 1 Ampère auf 100 cm^3 betragen. Nach 2 bis 4 Stunden wird der Versuch unterbrochen, die Anodenflüssigkeit in ein Becherglas gegossen und das Jodoform nach dem vollständigen Auskrystallisieren abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und gewogen. Während des Versuches ist ein Kupfervoltameter einzuschalten und die Stromausbeute ist zu bestimmen. Sie beträgt etwa 60

bis 70 %. Der Vorgang vollzieht sich in der Weise, dass Jod aus Aethylalkohol in warmer, wässeriger alkalischer Lösung, Jodoform erzeugt, nach der Gleichung

$$CH_3\,CH_2\,OH + 10J + H_2O = CHJ_3 + CO_2 + 7HJ.$$

Als hauptsächliches Nebenprodukt bei der elektrolytischen Jodoformdarstellung entsteht jodsaures Natron.

61. Übung XXVI. Reduktion von Nitrobenzol zu Azobenzol.

(Elbs-Oettel.)

Man bereitet eine Lösung von 25 g Nitrobenzol in 350 cm³ Alkohol und mischt dieselbe mit einer Natronlauge aus 40 g Ätznatron und 50 g Wasser. Sie wird in ein hohes Becherglas eingegossen, so dass dieses davon nur zu 1/3 gefüllt wird. Eine Thonzelle wird hierauf in einem Becherglase mit Natronlauge durchfeuchtet und hierauf in die Nitrobenzollösung eingesetzt. Geschieht die vorherige Durchfeuchtung mit Natronlauge nicht, so verstopfen sich leicht die Poren der Thonzelle durch Nitrobenzol. Als Kathode kommt in die Nitrobenzollösung ein Nickeldrahtnetz, als Anodenflüssigkeit eine ca. 20—30 %ige Natronlauge in die Thonzelle, als Anode in diese ein Cylinder von Nickeldrahtnetz oder ein Nickelblech. Die Thonzelle kann umgangen werden durch Anwendung einer entladenen Kupronplatte (siehe Nr. 52). Das Elektrolysiergefäss wird in ein Wasserbad eingesetzt, um während der Elektrolyse erwärmen zu können. Man erwärmt bis etwa zum Siedepunkt des Alkohols. Der durch Verdunstung verloren gehende Alkohol wird von Zeit zu Zeit ersetzt. Man reguliert die Stromdichte an der Kathode so, dass keine nennenswerte Wasserstoffentwickelung auftritt, dies findet bei etwa 1,5—2 Ampère auf 100 cm³ statt. Die gesamte Umsetzung ist beendigt, wenn die aus gelb durch Orange braunrot gewordene Kathodenlösung sich wieder aufzuhellen beginnt und gelbrot wird.

Die Reduktion des Nitrobenzols erfolgt nach der Gleichung

$$2\,C_6H_5NO_2 + 8\,H = C_6H_5N = NC_6H_5 + 4\,H_2O,$$

doch tritt neben Azobenzol auch Azoxybenzol und Hydrazobenzol auf.

Man giesst den Elektrolyten noch heiss in einen Erlenmeyer-Kolben und leitet einige Stunden lang einen langsamen Luftstrom durch denselben, wodurch Hydrazobenzol zu Azobenzol oxydiert wird.

Nach dem Krystallisieren des Azobenzols kann der Rest durch Wasserzusatz aus der Mutterlauge gefällt oder mit Wasserdampf übergetrieben und aus Alkohol umkrystallisiert werden.

Man bestimme die Stromausbeute und die Ausbeute an Nitrobenzol den Ausgangsmaterialien gegenüber.

62. Übung XXVII. Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid.

(R. Lorenz.)

Der Schmelzofen (Fig. 43), der zur Aufnahme des V-Rohres, in welchem die Elektrolyse durch geführt wird, dient, besteht im wesentlichen aus einem auf hohen Füssen stehenden, schmiedeeisernen Kasten, dessen Raum eine abgestumpfte, umgekehrte Pyramide mit langgestreckter, rechteckiger Basis darstellt. Die ganze vordere Wand des Ofens ist um ein Scharnier drehbar und kann als Regulierthüre und zur Beobachtung der Schmelze verwendet werden. Die Innenseite des Ofens, welche dem Feuer am meisten ausgesetzt ist, ist mit Asbest ausgefüttert. Der Raum zwischen den hohen Füssen dient

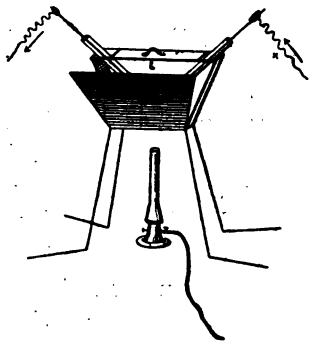


Fig. 43.

zur Aufnahme der Heizquelle; als solche kommt bei Temperaturen bis zu 900° ein Teclubrenner zur Verwendung.

Zu **V**-Röhren eignen sich am besten solche aus schwer schmelzbarem Jenaer Glas, womit man bis zu Temperaturen von 700° experimentieren kann, darüber hinaus werden Röhren aus Porzellan genommen.

Als Elektrodenmaterial dienen cylindrische Kohlenstäbe von 4—4,5 mm Durchmesser.

Von Wichtigkeit für das Gelingen der Versuche ist die Konstanthaltung der Temperatur. Der Ofen eignet sich dazu in vortrefflicher Weise: Man giebt der Flamme eine bestimmte Grösse und heizt damit die Schmelze. Die Badtemperatur wird zuerst rasch, nach und nach immer langsamer steigen; schliesslich kommt ein Punkt, wo ebensoviel Wärme ausgestrahlt als zugeführt wird, d. h. die Badtemperatur erreicht für die gegebene Flammengrösse ihr Maximum. Wenn nicht starke äussere Störungen, wie Luftzug und dergl., einwirken, behält das Bad diese Maximaltemperatur bei, die Schwankungen betragen dann höchstens 6—8°. Bei einiger Übung erkennt man leicht von Auge, wie gross ungefähr die Flamme sein muss, um eine gewisse Badtemperatur zu erreichen, z. B. 600°. Zur Befestigung der Kohlenelektroden sucht man weite Klemmschrauben, welche in ihrer Längsrichtung durchbohrt sind, so wie dieselben bei elektrischen Anlagen zur festen Verbindung zweier Drahtenden verwandt werden. In die Bohrung muss der Kohlenstift gerade hineinpassen, so dass eine gute Führung desselben entsteht und er in der Klemmhülse auf und ab geschoben werden kann. Man lötet hierauf einen Kupferdraht zur Stromzuführung an die Klemme und spannt diese in die Klammer eines gewöhnlichen chemischen Stativs so ein, dass sie über das Ende des **V**-Rohres zu stehen kommt und die entsprechende Neigung besitzt, so dass der Kohlenstab beim Hindurchschieben durch die Klemmhülse in die Mitte des **V**-Rohrschenkels zentral zu stehen kommt. Die Kathode wird derart festgeklemmt, dass ihr eines Ende auf

dem tiefsten Punkte des V-Rohres aufruht. Die Anode wird ebenfalls befestigt, aber so, dass sie in ihrer Klemmschraube nach oben und unten verschoben werden kann. Es ist darauf zu achten, dass die Anode genau in der Mitte der V-Rohrachse sich befindet und nirgends an die Glaswandung anstösst. Will man die Elektrodenentfernung messen, so wird die Anode zunächst so weit gegen die Kathode geschoben, dass sie auf dieser aufruht. In diesem Zustande wird die Länge des Anodenstückes, welches über die Klemmschraube hinausragt, gemessen. Wenn man nun die Anode zurückzieht, so nimmt dieses Stück um so viel zu, als die Entfernung von den beiden Elektroden zunimmt. Damit ist eine bequeme Methode der Abstandsmessung gegeben. Um zu verhindern, dass sich die V-Röhre während des Versuches im Ofen verschiebt und dadurch eine wesentliche Änderung des Elektrodenabstandes veranlasst, wird sie durch Glasstäbe im Ofen festgeklemmt. Zur Messung der Stromausbeute wird ein Kupfervoltameter in den Stromkreis eingeschaltet.

Zur Elektrolyse wird das Chlorblei zunächst ohne die Elektroden in dem V-Rohr eingeschmolzen, dann werden die Elektroden über der Bunsenflamme erwärmt und rasch in die Schmelze eingeschoben. Hierauf wird der Strom geschlossen. Das Metall scheidet sich im Sumpfe des V-Rohres ab. Nach Beendigung des Versuches werden die Kohlenelektroden herausgeschoben, die Flamme gelöscht und der Inhalt des Rohres erkalten gelassen, und nachdem dies geschehen ist, das Rohr zerschlagen. Der von den Chlorbleikrystallen umgebene Regulus wird mit einem runden Glasstab geschlagen, wobei das Chlorblei bis auf ganz kleine Reste abspringt. Nunmehr bringt man den Regulus in siedendes Wasser, kocht ihn aus, trocknet ihn zwischen Filtrierpapier und wägt ihn.

63. Übung XXVIII. Darstellung von Natrium aus geschmolzenem Ätznatron.

(R. Lorenz und J. Sacher).

An einen eisernen Tiegel oder eine hohe eiserne Schale wird ein Eisendraht angenietet. In dem Tiegel wird hierauf Ätznatron über freier Flamme eingeschmolzen und der Tiegels als Anode benutzt.

In die Mitte taucht man eine Stricknadel als Kathode ein, hebt die entstehenden Na-Kügelchen mittels eines eisernen Löffels aus der Schmelze heraus, und hebt sie unter Petroleum auf. Die Temperatur muss so reguliert werden, dass die Schmelze stets mit einer schwachen Haut erstarrten Ätznatrons bedeckt ist.

64. Elektrischer Lichtbogenofen.

(Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt.)

Der beistehende elektrische Schmelzofen (Fig. 44) kann zu den verschiedenartigsten Zwecken Verwendung finden: Zum Schmelzen strengflüssiger Metalle, zur Reduktion schwer reduzierbarer Oxyde, zur Darstellung von Metall-Karbiden etc.

Je nach dem beabsichtigten Zweck besteht der Tiegel *A* aus Kohle oder aus Sinter-Magnesit. Im ersteren Fall ist der Tiegel zugleich negative Elektrode, und das negative Kabel wird bei *F* eingespannt. Besteht der Tiegel aus nicht leitendem Material, so findet die Stromzuführung durch ein Loch im Tiegelboden mittelst eines Kohlenstiftes statt. Die positive Kohle *B* kann vermittelst der Stellschraube *D* gehoben und gesenkt werden, je nach Bedarf und je nach der zur Verfügung stehenden Stromquelle. Die Klemmschraube *E* dient zur Befestigung des positiven Kabels.

Durch Fülltrichter *C* kann, wenn pulverförmiges Material im Ofen verarbeitet werden soll, das Rohmaterial stets nachgefüllt werden — zur Darstellung von Calciumkarbid, z. B. das Gemisch von Kalk und Kohle — und durch die Abstich-

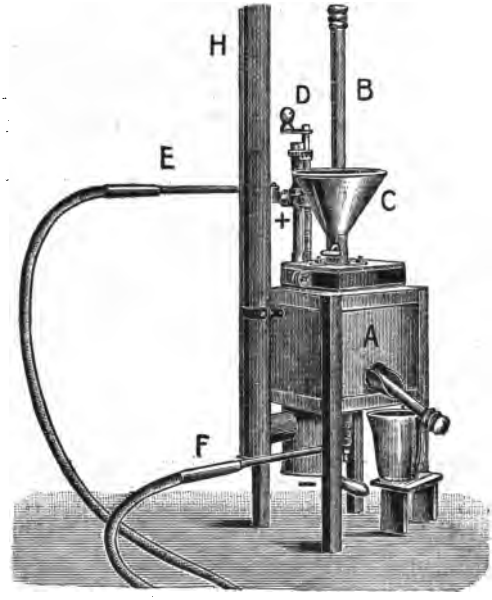


Fig. 44.

öffnung am Boden des Tiegels kann die Schmelze abgelassen werden. Entwickeln sich während des Prozesses Gase, so entweichen dieselben durch das Abzugsrohr *G* und *H*.

Der Ofen kann für Ströme von 100 Ampère bis zu 300 Ampère Verwendung finden. Auf Wunsch wird der Apparat auch für stärkere Ströme eingerichtet.

65. Übung XXIX. Darstellung von Calciumkarbid.

Man vermengt Kalk und Kokspulver in dem nach der Gleichung

$$CaO + 3\,C = Ca\,C_2 + CO$$

berechneten Verhältnis in feingepulvertem oder feingekörntem Zustande unter Hinzufügung eines Überschusses von Kokspulver.

Man bestreut hierauf die Basis des Kohlentiegels des elektrischen Ofens mit einer dünnen Schicht des Reaktionsgemisches und bildet einen Lichtbogen (am besten mit Wechselstrom). In dem Masse, als das Karbid sich bildet und schmilzt, fügt man von dem Reaktionsgemisch hinzu, entfernt die obere Kohle unter steter Innehaltung des Lichtbogens bis die neue Charge wieder schmilzt und fährt so fort, bis der Tiegel voll ist.

Hierauf lässt man erkalten und schlägt den gebildeten Karbidblock heraus.

Zur Beurteilung des Wertes eines technischen Karbids begnügt man sich meist mit der Bestimmung des Acetylenvolumens, welches das Karbid pro 1 kg entwickelt. Theoretisch liefert 1 kg Karbid 348,77 Liter bei 0° und 760 mm, trocken gemessen. Ein technisches Produkt, welches bei Zimmertemperatur feucht gemessen, 300 Liter giebt, ist als gut zu bezeichnen. Es ist schwer, eine gute Durchschnittsprobe zu nehmen; am besten zerkleinert man eine grössere Partie rasch auf Erbsengrösse und macht von diesem Quantum eine Reihe von Bestimmungen zur Bestimmung des Mittelwertes.

Analyse und Reinigung des Acetylens. Die Reinheit des Acetylens, hergestellt durch die Zerlegung von Calciumkarbid mit Wasser, ist ebensowohl von der angewendeten Methode der Wasserzuführung, als von der Qualität des Karbids abhängig. Neben Acetylen sind im Gase zu berücksichtigen: Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Methan, die wenn in geringen Mengen vorhanden, keinen wesentlichen Einfluss auf die Leuchtkraft des Gases ausüben können, Ammoniak, Thioverbindungen (besonders Schwefelwasserstoff), Phosphorwasserstoff, die auch in kleinen Mengen dem Acetylen beigemengt, schädlich sind.

Zur Karbidkontrolle und Analyse des Acetylens dient folgender Apparat.

Eine Flasche von 6—7 l Inhalt wird mit 5 l Wasser gefüllt. Durch den doppelt durchbohrten Stöpsel gehen eine Gasentwickelungsröhre und ein Glasstab von 50 cm Länge, der sich leicht durch die Öffnung schieben lässt. Unter dem Kork am Glasstab lässt sich ein kleiner, durchlöcherter Zinkkorb, der 25 g zerkleinertes Karbid aufnehmen kann, aufhängen. Durch Eintauchen des Korbes in das Wasser entweicht das Gas, geht durch Waschflaschen, die als Reagenzflaschen beliebig dienen können, und von da nach der sehr genau eingeteilten Glocke eines Gasometers von 10 l Inhalt und nicht mehr als 10 cm Durchmesser. Zwischen den Wasch- oder Reagenzflaschen kann eine Gasuhr eingeschoben werden. Der Gasmesser ist mit einem Wassermanometer und einem Thermometer versehen, um das Gasvolum ohne Überdruck bei jeder Lufttemperatur messen zu können. Zur Erlangung zuverlässiger Resultate muss das Entwickelungswasser vorher mit Acetylen gesättigt werden. Für 5 l Wasser sind hierzu 50 g Karbid erforderlich, welche in zwei Portionen dem Wasser beigemischt werden. Man lässt nun das Körbchen mit 25 g Karbid bis unter den Wasserspiegel durch Herunterschieben des Glasstabes sinken. Hierbei entweicht mit dem Acetylen keine Spur von Schwefelwasserstoff, so dass eine Flasche mit Bleiacetat, durch welche das Gas geleitet wird, farblos bleibt. Wird hingegen das Körbchen blos bis zur Oberfläche des Wassers hinuntergeschoben, so dass nur die unteren Stückchen Karbid benetzt werden, so steigt im Korb die Temperatur über 100° und es entweicht Schwefelwasserstoff mit dem Acetylen, der die Bleilösung schwarz färbt.

In der Praxis kann man bis 50 kg Karbid in 200 l Wasser ohne Nachteil für die Qualität des Gases zersetzen, namentlich wenn, was so wie so nie anders geschehen würde, das Karbid nach und nach zum Wasser geworfen wird, so

dass die Operation nicht weniger als 1/2 Stunde Zeit in Anspruch nimmt.

Der Schwefelgehalt des Karbids kann je nach der verwendeten Kohle 3 g pro Kilo Karbid betragen; er sinkt bis zu 1,5 ‰, kann aber bis auf 3,5 ‰ steigen. Wird das Acetylen nach dem Tropfsystem entwickelt, so ist die Bildung von flüchtigen Thioverbindungen unvermeidlich. Diese werden quantitativ bestimmt, indem das Gas in eine nicht zu konzentrierte alkalische Lösung von unterchlorigsaurem Natrium geleitet wird, wodurch der Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert wird. Leitet man das Gas zuerst durch Bleiacetatlösung und dann erst durch das Hypochlorit, so lässt sich der Schwefelwasserstoff von den übrigen flüchtigen Thioverbindungen, die mit dem Bleisalz nicht in Verbindung gehen, trennen.

Das Maximum von Schwefel, das als flüchtige Thioverbindungen im Acetylen, das nach dem Einwurfssystem hergestellt wird, nachgewiesen ist, beträgt 0,021 g in 100 l Gas oder 0,062 g pro Kilo Karbid, so dass nicht mehr als 2,1 % der Totalmenge des Schwefels des Karbids im Acetylen nachgewiesen wird. Wird dagegen das Karbid nicht überschwemmt, so beträgt die Menge Schwefel, die in Form gasförmiger Verbindungen entweicht, im Minimum 0,111 g pro 100 l Acetylen, was 11,1 % der Totalschwefelmenge entspricht, wovon der grösste Teil als Schwefelwasserstoff entwichen war. Diese Menge steigert sich, je nach der Quantität Karbid und der Erhöhung der Temperatur, bis zu 18 % der Totalmenge des Schwefels.

Die Thioverbindungen, die im Rohacetylen vorkommen, erfordern eine sorgfältige Reinigung des Gases, und ihre Entfernung ist namentlich deshalb angezeigt, weil Landriset festgestellt hat, dass bei Acetylenbrennern, die Russ erzeugen, der Schwefel nicht nur zu Schwefeldioxyd, sondern auch zu Schwefeltrioxyd oxydiert wird, das mit der Luftfeuchtigkeit Schwefelsäuredämpfe bildet, so dass der weissliche, un-

angenehme Dunst, der sich bei dem Verbrennen des Acetylens oft bildet, zum grossen Teil der Anwesenheit von Schwefelsäuredämpfen zuzuschreiben ist.

Dem Phosphorwasserstoff, der im Acetylen vorkommen kann, ist keine grössere Bedeutung zuzuschreiben, als den flüchtigen Schwefelverbindungen. Für die Fabrikation von Calciumkarbid werden Kohlen verwendet, die immer mehr oder weniger Schwefel enthalten werden; anders verhält es sich mit dem Phosphor. Phosphorfreie Kalksteine gehören nicht zu den Seltenheiten und der Phosphorgehalt der Kohle ist immer sehr gering. Im Karbid guter Qualität wurde nie mehr als 0,525 g Phosphor pro kg gefunden, der nur zum Teil mit Wasser in Phosphorwasserstoff übergeht.

Die Gesamtheit des Phosphors erhält man durch die Bestimmung desselben im Rückstand (nach der Entwickelung des Acetylens), nach der Molybdän- oder Citratmethode, und im flüchtigen Teil durch Oxydation des Gases mit unterchlorigsaurem Natrium. Die unterchlorigsaure Lösung, durch welche eine bestimmte Menge Gas passiert hat, versetzt man mit Salzsäure, filtriert und fällt die Phosphorsäure nach der Neutralisation mit Magnesiamixtur.

Zur Bestimmung von Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff im Acetylengase lässt man 100 cm^3 des Gases in der Hempelschen Schwefelsäurebürette durch rauchende Schwefelsäure (30 % SO_3) absorbieren; nach 24 Stunden erhält man die Gesamtheit der beigemengten Gase. In diesem Rest bestimmt man den Sauerstoff in der Kaliumpyrogallat-Pipette durch Absorption, Wasserstoff durch Explosion nach Hempel, der Rest wird als Stickstoff betrachtet.

Der Wasserstoffgehalt des Acetylens rührt offenbar von kleinen Mengen von Calciummetall her, welches fein verteilt im Innern der Masse sich befindet und bei der Gasentwickelung mit Wasser, Wasserstoff erzeugt. Calcium an der Oberfläche des Karbids giebt hingegen andere Reaktionen. Das Karbid wird calciumhaltig, wenn bei dessen Herstellung

ein Überschuss von Kalk angewendet wird. So hergestellte Karbide zeichnen sich durch schöne Krystallisation aus, sind aber dessen ungeachtet nicht vollwertig.

Bei normalem Calciumkarbid sollen weder Wasserstoff, Sauerstoff, noch Stickstoff im Gase vorkommen.

Ammoniak ist im ungereinigten Rohacetylen immer vorhanden. Es ist festgestellt, dass ein dolomitischer Kalk die Bildung von Ammoniak vermehrt, so dass die Magnesia als eine für die Fabrikation von Karbid schädliche Substanz zu betrachten ist. Ein Teil der Magnesia wird reduziert, das Karbid erzeugt beim Verwittern an der Luft Magnesiumstickstoff, der mit Wasser Ammoniak entwickelt:

$$Mg_3 N_2 + 3 H_2 O = 3 Mg O + 2 NH_3.$$

Thatsache ist aber, dass wenn auch keine Magnesia vorhanden ist, Ammoniak qualitativ immer nachgewiesen werden kann, wenn Wasser auf Karbid fällt und die Masse sich stark erwärmt. Es wird angenommen, dass die kleine Menge Calcium, die an der Oberfläche des Karbids sich befindet, eine ähnliche Reaktion, wie Magnesium infolge der Bildung von Calciumstickstoff liefern kann.

Was endlich die Reinigung des Acetylens im technischen Sinne anbetrifft, so sei folgendes erwähnt:

Zu entfernen sind:

Ammoniak in 100 l Gas 0 bis 500 ccm
Schwefelwasserstoff von 0 bis 250 ccm
Phosphorwasserstoff von 20 bis 53,3 ccm

und ausserdem ist zu vermeiden, dass polymere Kohlenwasserstoffe entstehen, welche die feinen Öffnungen der Brenner verstopfen können. Vor allem ist es angezeigt, das Karbid mit einer genügenden Menge Wasser zu zersetzen. Im Verhältnis von 200 l Wasser und 50 g Karbid erwärmt sich die Mischung nicht bis 100° C.; es entstehen keine polymeren Verbindungen und der weitaus grösste Teil des Schwefels bleibt in den Rückständen gebunden zurück. Das Gas wird gewaschen, und zwar mit einer Menge Wasser, die der Hälfte

derjenigen entspricht, die man für die Entwickelung des Gases nach dem Einwurfsystem verwendet hat. Für 50 kg Karbid, daher 15 cbm Gas, sind 100 l Waschwasser erforderlich, die für mehrere Operationen dienen können. Das Waschwasser dient zur Abkühlung und hält die mechanisch mitgerissenen Verunreinigungen und ebenfalls das Ammoniak vollständig zurück. Um den Schwefelwasserstoff zu entfernen, der mitgerissen werden kann, bringt man ins Waschwasser 1 bis 2 kg Kalkmilch oder einfach Kalkschlamm, der das schädliche Gas vollständig bindet. Es ist angezeigt, das Gas, da wo dasselbe den Entwickler verlässt, mit Bleiacetatpapier zu prüfen; wird das Papier geschwärzt, so ist eine Reinigung durch Kalkzusatz im Wasserreiniger angezeigt. Der grösste Teil des Schwefels wird im Entwickler zurückbleiben, und zwar im Verhältnis zu der Menge der verwendeten Entwickelungswässer und der Möglichkeit für das Gas, genügend mit dem Kalkschlamm in Berührung zu kommen. Ist die Konstruktion des Apparates der Art, dass diese Bedingungen nicht erfüllt sind, so versetzt man das Waschwasser mit so viel Kalk, dass jede Spur von Schwefelwasserstoff, der mitgerissen werden kann, zu binden.

Wenn nun durch diese einfache Methode Ammoniak und die weitaus grösste Menge des Schwefels zurückgehalten werden, so bleiben noch kleine Mengen von flüchtigen Thioverbindungen und der Phosphorwasserstoff zu binden. Die Reinigung geschieht durch Verwendung von Chlorkalk. Man bringt eine kleine Menge Chlorkalk in den Entwickler selbst und zwar mindestens 5 g und nicht mehr als 20 g für 1 kg Karbid. Der Chlorkalk oxydiert den Phosphorwasserstoff und die Thioverbindungen vollständig, so dass, wenn das Wasser des Wasserreinigers noch mit Kalkschlamm alkalisch gemacht wird, weder Schwefelwasserstoff, noch Ammoniak, noch Phosphorwasserstoff entweichen können. Zur Erzeugung einer schönen Acetylenflamme, etwa in einem Baybrenner, ist ein Gasdruck von 8—10 cm Wasserstärke erforderlich.

III. Teil.

Elektroanalyse.

66. Ausführung der Analyse.

Um gute, festhaftende und wägbare Überzüge auf Platin zu erhalten, ist vor allen Dingen die Beachtung allergrösster Reinlichkeit erforderlich. Die als Kathode dienende Metallfläche muss vorher tadellos gereinigt und entfettet werden.

Fig. 45.
(N. Claassen, quant. Analyse.)

Als Kathode dient eine dünn ausgeschlagene Platinschale, ca. 35—37 g schwer, von 9 cm Durchmesser, 4,2 cm Tiefe und ca. 200 ccm Inhalt. Die Schale hat die in Fig. 45 in $^1/_2$ nat. Grösse abgebildete Form. Schalen, welche im Laufe der Zeit auf der Innenseite rauh geworden, verkratzt oder verbogen sind, können zur Elektrolyse nicht verwendet werden.

Mehrere Metalle scheiden sich in gehämmerten Schalen weniger gut ab, wie in glatten, auf der Drehbank polierten. Wendet man beispielsweise gehämmerte Schalen zur Reduktion von Zink aus dem oxalsauren Doppelsalz an, so resultiert nach dem Auflösen des Metalls in Säure stets ein grauer Anflug von Platinschwarz, welcher selbst durch Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat schwer entfernt werden kann und weitere Bestimmungen von Metallen in der Schale

erschwert. Aus letzterem Grunde ist demnach zu empfehlen, tadellos glatt polierte und vor allem gut gereinigte Schalen zur Elektrolyse anzuwenden und dieselben ausschliesslich zu dem gedachten Zwecke zu reservieren.

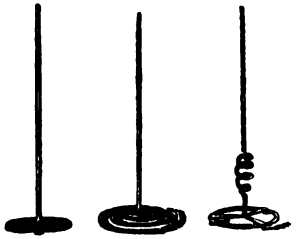


Fig. 46. Fig. 47. Fig. 48.

(N. Claassen, quant. Analyse.)

Für viele Zwecke verwendet man innen mattierte Schalen. Das Mattieren geschieht durch Behandlung der Innenfläche der Schale mittels des Sandstrahlgebläses.

Als Anoden dienen Elektroden aus Platin von beistehenden Formen (Fig. 46, 47, 48).

Zur Aufnahme von Anode und Kathode dient ein Stativ, welches mit einem zur Aufnahme der Platinschale bestimmten Metallring, an welchem drei kurze Platinkontaktstifte festgenietet sind, und einem zur Befestigung der positiven Elektrode bestimmten, isolierten Arm versehen ist. Fig. 49. Ring und Arm sind an einer Glasstange *G* verstellbar befestigt, *n* wird mit dem negativen, *p* mit dem positiven Pole verbunden. Die positive Elektrode selbst wird bei *e* befestigt.

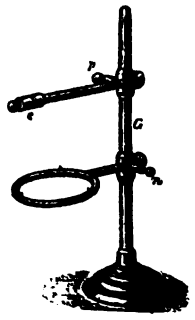


Fig. 49.

(N. Claassen, quant. Analyse.)

Für die speziellen Zwecke der Kupferabscheidung dienen vielfach die von der Mansfeldschen Ober-Berg- und Hüttendirektion in Vorschlag gebrachten Elektroden, welche dort fast ausschliesslich zu Kupferbestimmungen benutzt werden. Sie sind in den Figuren 50 und 51 abgebildet. Je nachdem grössere oder geringere Mengen eines Metalls zu bestimmen sind, wendet man entweder das cylinderförmige Platinblech oder den Platinmantel an. Als positive Elektrode dient dann

entweder ein spiralförmig aufgewundener dicker Platindraht, Fig. 47, oder die in Fig. 48 abgebildete Elektrode. Die Anordnung der einzelnen Teile bei Anwendung von 2 Stativen statt des beschriebenen Gestells (Fig. 49), ist aus Fig. 52 leicht ersichtlich.

Da heisse Flüssigkeiten den Strom besser leiten, so wird vielfach die vorher erhitzte Flüssigkeit der Elektrolyse unterworfen.

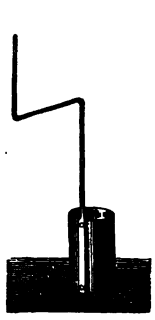


Fig. 50.

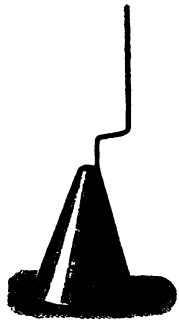


Fig. 51.

(N. Claassen, quant. Analyse.)

Zur Erwärmung der Flüssigkeit auf etwa 50° (dieselbe darf in keinem Falle zum Sieden erhitzt werden, da sonst das reduzierte Metall von der Platinschale abblättert und alsdann nicht bestimmt werden kann) benutzt man Brenner von umstehender Form (Fig. 53). Man kann auch die Hülse eines Bunsenschen Brenners abschrauben und die aus dem zickzackförmigen Einschnitt brennende, leuchtende Gasflamme, welche bis auf wenige Millimeter Höhe zu reduzieren ist, zur Erwärmung der Flüssigkeit benutzen. Die Entfernung der Schale vom Brenner muss etwa 15 cm betragen. Um eine gleichmässige Ausscheidung des zu reduzierenden Metalls auf allen Punkten der Schale zu ermöglichen, muss gleichmässige Erwärmung der Platinfläche bewirkt werden. Letzteres lässt sich am einfachsten mit Hilfe einer Unterlage von dünnem Asbest-

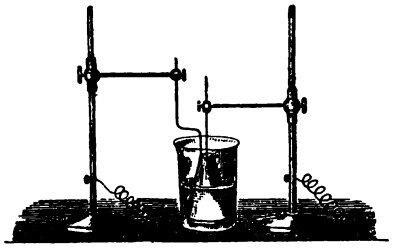


Fig. 52.

(N. Claassen, quant. Analyse.)

papier erreichen, welches so ausgeschnitten wird, dass die Platinkontakte des die Schale tragenden Gestells frei bleiben. Die Anwendung von Asbestpapier verhindert auch, dass die Flüssigkeit ins Kochen gerät. Während der Elektrolyse sind die Gefässe mit Glasschalen oder Glasplatten zu bedecken.

Fig. 53.

(N. Claassen, quant. Analyse.)

Bei längerer Einwirkung des Stromes ist das Verdampfen einer kleinen Menge von Flüssigkeit nicht zu vermeiden. Letzteres hat zur Folge, dass ein Teil des reduzierten Metalls der Einwirkung von Wasserdampf und Luft ausgesetzt wird. Zur Vermeidung der Oxydation des durch Verdampfen blossgelegten Metalls giesst man von Zeit zu Zeit wenig Wasser auf das die Schale bedeckende Glas, so dass das Metall stets von Flüssigkeit bedeckt bleibt.

Nach beendeter Fällung führt man die in der Schale befindliche Flüssigkeit ohne Verlust in ein Becherglas über, spült die Schale nacheinander dreimal mit etwa 5 ccm kaltem Wasser und alsdann ebenso oft mit reinem, absolutem Alkohol aus. Die etwa 5 Minuten lang im Luftbade bei 70 bis 90° C. getrocknete Schale lässt man im Exsikkator völlig erkalten und bestimmt deren Gewicht.

Brauchbare Niederschläge erhält man ausser in Abhängigkeit von der Wahl der Elektrodenformen, der Temperatur, der Zusammensetzung der Lösung etc. nur unter Einhaltung bestimmter Strombedingungen.

Das einzig richtige Mass für dieselben und deren Reproduktion aus den Angaben einer Vorschrift wäre es, das Einzelpotential der „analytischen Elektrode“ (Elektrode, an welcher der zu analysierende Bestandteil ausgeschieden wird), während des Stromdurchganges gemessen, gegen eine Normalelektrode anzugeben.

Ein solche exakte Angabe findet sich jedoch bisher nur in den allerseltensten Fällen in der Literatur. Statt dessen werden die Strombedingungen in Stromdichten (meist Ampère/100 $cm^2 = ND_{100}$) angegeben, oder in neuerer Zeit auch vielfach in Klemmenspannungen am Troge. Von diesen Angaben sind diejenigen in Stromdichten (ND_{100}) bei weitem vorzuziehen, als der idealen Angabe am nächsten kommend und am leichtesten reproduzierbar, hingegen sind die Angaben der Klemmenspannung (wenn auch nicht überflüssig) doch viel weniger exakt und reproduzierbar, als diejenigen über die Stromdichte, weil in der Klemmenspannung nach der Formel $E = \varepsilon + i w$, der Widerstand des Troges enthalten ist, der bei der Angabe der Stromdichte umgangen ist. Die Angabe der Stromdichte hat sogar vor der „idealen" Angabe der Einzelpotentiale gegen die Normalelektrode den Vorteil der leichteren Reproduzierbarkeit in der Praxis der Elektroanalyse voraus.

Kupfer.

Kupfer zeichnet sich vor anderen Metallen dadurch aus, dass es aus sauren Lösungen mit Leichtigkeit ausgeschieden werden kann und dass der Metallniederschlag, resp. Überzug, fast immer in hellroter, glänzender Form erhalten wird. Aus Lösungen mit Salpetersäure wird Kupfer schon bei 1,8 Volt. reduziert, aus solchen mit Ammoniak noch etwas leichter (in Rücksicht auf die Spannung), aus Lösungen mit oxalsaurem Ammon bei 1,5 bis 1,6 Volt. (über die kritische Beurteilung dieser Angaben, vergl. den vorigen Absatz).

67. Übung XXX. Fällung des Kupfers aus salpetersaurer oder schwefelsaurer Lösung.

Diese Fällung gelingt leicht und ist zur Bestimmung des Kupfers sehr geeignet. Der Gehalt an freier Säure darf

hierbei 8—10 % nicht übersteigen. In dem Volum von ca. 150 cm^3 der Lösung, welche zu einer Bestimmung verwendet wird, befinde sich nicht mehr als 0,25 g bis 0,3 g met. Kupfer. Zur Beschleunigung der Fällung kann die Lösung auf 50° bis 60° erwärmt werden. Stromdichte $ND_{100} =$ 1 Ampère. Man lässt den Strom solange einwirken, bis die vorher bläuliche Lösung farblos erscheint, was ungefähr nach zwei Stunden eintritt. Zur Erkennung, ob noch Kupfer in der Lösung vorhanden ist, fügt man ein wenig Wasser in die Schale hinzu, so dass der Elektrolyt etwas über den Rand des abgeschiedenen Kupferniederschlages hinaufsteigt; man beobachtet nun, ob sich noch Kupfer an dem blanken, von Elektrolyten bedeckten Platinrändchen über dem Kupferniederschlag abscheidet. Sollte dies nach 15—20 Minuten nicht der Fall sein, so kann die Fällung als beendet betrachtet werden. Man kann sich von derselben des weiteren dadurch überzeugen, dass man einen Tropfen der Lösung mit einem Glasstabe auf ein Uhrglas bringt und denselben mittels eines Glasstabes mit einem Tropfen Schwefelwasserstoffwasser oder Ferrocyankaliumlösung versetzt. Die Ferrocyankaliumprobe ist empfindlicher, doch empfiehlt es sich, dieselbe durch eine Kontrollprobe sicher zu stellen, indem man einen gleichgrossen Tropfen der Ferrocyankaliumlösung auf ein gleichgrosses Uhrglas bringt und beide Uhrgläser auf ein weisses Papier zur Vergleichung der Färbungen stellt.

Ist alles Kupfer ausgefällt, so unterbricht man den Strom durch Herausheben der Anode aus der Schale und giesst im gleichen Momente möglichst rasch den Inhalt der Schale in ein bereitstehendes, grosses Becherglas und spült die Schale sofort mit destilliertem Wasser aus. (In den meisten Fällen genügt es, dieselbe unter der Wasserleitung auszuspülen.) Das Wasser wird hierauf mehrere Male durch Ausspülen mit absolutem Alkohol aus der Schale entfernt, wobei man zuletzt die Schale auch aussen mit Alkohol abspült. Man fasst hierauf die Schale mit einer

Pinzette an, zündet den Alkohol an einer kleinen Bunsenflamme an und lässt ihn (ohne die Schale dauernd in die Flamme zu halten) an freier Luft unter Umschweben abbrennen. Die Schale kann dann direkt in den Exsiccator gesetzt werden und wird hierauf zurückgewogen.

Das Entleeren der Schale im stromlosen Zustande muss deshalb so rasch erfolgen, damit die vorhandene Säure nicht lösend auf das abgeschiedene Kupfer einwirkt. Um dies zu vermeiden kann das Auswaschen auch ohne Stromunterbrechung geschehen, indem man die Flüssigkeit abhebert, während man gleichzeitig Wasser aus einer umgekehrten Spritzflasche zufliessen lässt. Diese Vorsicht ist jedoch in den meisten Fällen unnötig, da der Verlust an Kupfer bei raschem Entleeren im stromlosen Zustande erfahrungsgemäss ohnehin die sonstigen Fehlergrenzen der Methode nicht wesentlich übersteigt.

Bei der Fällung des Kupfers aus salpetersaurer Lösung ist noch zu beachten, dass auch bei mangelnder Säure die Resultate falsch werden; die Säure wird während der Elektrolyse zu Ammoniak (Ammonnitrat) reduziert und man erhält bei Gegenwart einer zu grossen Menge letzteren Salzes einen missfarbigen, braunen, schwammigen Überzug, der nicht gut zur Wägung zu bringen ist.

Zum Gelingen der Abscheidung des Kupfers aus schwefelsaurer oder salpetersaurer Lösung ist es notwendig, dass in dem Elektrolyten keine Chloride vorhanden seien. Ihre Gegenwart bewirkt schwammige Niederschläge.

68. Übung XXXI. Fällung des Kupfers aus ammoniakalischer Lösung.

Diese Methode hat den Zweck, das Kupfer bei Gegenwart von Chloriden oder aus Kupferchloridlösung elektrolytisch bestimmen zu können, weil hierbei die Methode der Abscheidung aus schwefelsaurer oder salpetersaurer Lösung

(siehe Nr. 67) versagt. Man fügt zu der Kupferlösung, welche für eine Analyse in 100 cm^3 nicht mehr als 0,25 bis 0,3 g met. Kupfer enthalten soll, 4 bis 5 g festes Ammoniumnitrat und versetzt hierauf mit 25 bis 30 cm^3 conc. Ammoniaklösung, so dass nunmehr das Volum der Lösung ca. 125 cm^3 beträgt. Die Elektrolyse wird bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen. ND_{100} 1,5 Ampère. Dauer der Bestimmung ca. $2^1/_2$ bis 3 Stunden. Der Niederschlag ist anfangs glänzend rot, wird aber später matt, nichtsdestoweniger ist er fest und zur Wägung geeignet. Seine Behandlung mit Wasser und Alkohol wie in Nr. 67 angegeben.

Silber.

Zur Bestimmung des Silbers sind eine Reihe von Methoden vorgeschlagen worden, doch entspricht nur die Cyankaliummethode den Anforderungen an eine sichere bequeme und fast nie versagende Methode.

69. Übung XXXII. Fällung des Silbers aus Cyankaliumlösung.

In den 150 cm^3, welche zu einer Bestimmung verwendet werden, sollen sich höchstens 0,7 g met. Silber befinden. Man versetzt die neutrale Lösung mit 2 bis 3 g festen (reinen ! !) Cyankalium und lässt dieses unter Umrühren mit einem Glasstabe sich auflösen. Man elektrolysiert bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Strome von $ND_{100} = 0{,}5$ Ampère. Beim Erwärmen auf 60° lässt sich $ND_{100} = 1$ Ampère verwenden. Bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich mit der Stromdichte auf $ND_{100} = 0{,}1$ Ampère herabgehen, wodurch man den Vorteil hat, die Analyse über Nacht gehen lassen zu können.

Der Silberniederschlag aus Cyankaliumlösung ist absolut silberweiss. Um zu erkennen, ob alles Silber gefällt ist, bringt man einen Tropfen des Elektrolyten mit einem Glasstabe auf ein Uhrglas, versetzt ihn mit Salzsäure und stellt das Uhrglas auf eine Unterlage von schwarzem Papier, um zu erkennen, ob Chlorsilber abgeschieden ist. Wenn alles gefällt ist, wird die Schale nach Stromunterbrechung sehr rasch ausgegossen (oder ohne Stromunterbrechung ausgewaschen) und der Niederschlag mit Wasser und Alkohol behandelt. Letzterer wird angezündet und abgebrannt und dann die Schale gewogen.

Zur Anwendung dieser Methode ist es notwendig, dass die Silberlösung rein, insbesondere frei von anderen Metallen sei.

Nickel.

Nickel wird aus stark sauren Lösungen nicht gefällt. Aus neutralen Lösungen fällt es unvollkommen, hingegen sehr gut bei Gegenwart von freiem Ammoniak.

70. Übung XXXIII. Fällung des Nickels aus ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von Ammoniumsulfat.

Das Nickel kann ursprünglich sowohl als Sulfat oder als Chlorid zugegen sein. Die Lösung, in welcher in 100 cm höchstens 0,2 bis 0,3 g met. Nickel enthalten sein sollen, wird mit 5 bis 10 g festen Ammonsulfats versetzt und, nachdem sich dies gelöst hat, mit 25 bis 30 cm^3 conc. Ammoniaklösung, so dass ihr Volum ca. 125 cm^3 beträgt. Man elektrolysiert dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur mit ND_{100} 0,5 bis 1,5 Ampère. Die Fällung ist in ca. 2 Stunden beendet. Bei Erwärmung des Elektrolyten auf 50—60° und ND_{100} 1,5 Ampère ist die Bestimmung unter Umständen in der halben Zeit beendet.

Zur Ermittelung, ob die Elektrolyse beendet ist, bringt man mit einem Glasstabe einen Tropfen des Elektrolyten auf ein Uhrglas, fügt etwas Schwefelammonlösung hinzu und beobachtet die eventuell entstehende Braunfärbung durch Aufsetzen des Uhrglases auf ein weisses Papier.

Es ist zu bemerken, dass die letzten Spuren von Nickel elektrolytisch nur schwierig ausgeschieden werden, um sie zu entfernen steigert man zum Schlusse die Stromdichte auf ND_{100} 1 Ampère (auch mehr) und lässt die Elektrolyse unter diesen Bedingungen noch ca. $^1/_2$ Stunde lang gehen.

Der ausgeschiedene Nickelüberzug ist glänzend und blank. Man wäscht ihn entweder ohne Stromunterbrechung aus oder giesst den Inhalt der Schale so rasch als möglich in ein bereitstehendes Glas. Der Niederschlag wird hierauf mit Wasser gewaschen, dann mit Alkohol und letzterer abgebrannt (siehe Kupfer, Nr. 67).

Bei Gegenwart von Kobalt werden beide Metalle gleichzeitig und ohne Unterschied nach dieser Methode gefällt.

Zink.

Infolge seiner Neigung sich schwammig abzuscheiden, gehört das Zink zu den schwieriger ausfällbaren Metallen. Die schwammigen Niederschläge bilden sich meist in neutralen Lösungen, und auch durch Ansäuern wird der Übelstand nicht immer behoben. Eine Eigentümlichkeit des Zinkniederschlages auf der Platinschale besteht darin, das Platin zu korrodieren, so dass die Schalenoberfläche nach dem Auflösen des Niederschlages in Säure mattiert erscheint, vielfach sogar in Platinmoor umgewandelt ist.

Man überzieht deshalb zur Abscheidung des Zinks die Platinschale vorher mit einem Niederschlage von Kupfer oder Silber, der nach einer der vorher beschriebenen Methoden (Nr. 67 und 69) hergestellt wird. Hierbei verfahre man in

der Weise, dass der schützende Kupfer- oder Silberüberzug eine etwas grössere Oberfläche hat, als das später darauf niederzuschlagende Zink, damit besonders auch der Rand des letzteren nicht mit dem Platin in Berührung kommt, weil gerade dort die Moorbildung am lebhaftesten vor sich geht.

71. Übung XXXIV. Fällung des Zinks aus Cyankalium-Lösung.

Das für eine Analyse in Verwendung kommende Volum von 150 cm^3 der Lösung soll höchstens 0,2—0,3 g met. Zink enthalten. Man geht am besten vom Zinksulfat aus. Ist die vorhandene Lösung sauer, so neutralisiere man sie vorher mit Natronlauge. (Ein kleiner Überschuss schadet nichts). Man fügt zu der Lösung des Zinksalzes in wenig Wasser eine Lösung von reinem (!) Cyankalium, so lange bis der entstandene Niederschlag von Cyanzink sich im Überschusse des Cyankaliums wieder gelöst hat. Die klare und farblose Lösung wird auf 150 cm^3 verdünnt.

Die Lösung lässt sich mit beliebigem Strome von ND_{100} 0,1 bis 1 Ampère bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme reduzieren. Dauer der Fällung $1^1/_2$ bis 2 Stunden.

Zur Erkennung, ob die Reaktion beendigt ist, bringt man einen Tropfen des Elektrolyten mittelst eines Glasstabes auf ein Uhrglas, versetzt ihn mit einem Tropfen verd. Salzsäure (Vorsicht, Blausäure!) und hierauf mit Ferrocyankalium. Das Uhrglas wird zur Erkennung einer Trübung auf ein schwarzes Papier gesetzt.

Nachdem die Ausfällung beendet ist, wäscht man den Niederschlag ohne Stromunterbrechung aus und behandelt ihn schliesslich mit Alkohol. Der Alkohol wird im Trockenschrank durch Erwärmen auf 100° vertrieben.

Der Zinkniederschlag ist hellgraublau und festhaftend.

Die Anwesenheit von Chloriden und von Ammoniak vermehren die Neigung zur Schwammbildung.

72. Übung XXXV. Fällung des Zinks aus der Lösung in Ammonoxalat.

Die zur Analyse kommende Lösung von 150 cm^3 soll nicht mehr als 0,2 bis 0,3 g met. Zink enthalten. Man geht zu ihrer Bereitung vom Sulfat aus, löst dasselbe in Wasser (oder verwendet eine neutrale Zinksulfatlösung) und versetzt sie mit einer conc. Lösung von 4 g festem Ammonoxalat, wobei der entstehende Niederschlag sich wieder auflöst. Zu der so entstandenen Lösung von Ammoniumzinkoxalat setzt man einige cm^3 einer conc. Oxalsäurelösung und verdünnt das ganze auf ca. 15 cm^3.

Die Elektrolyse erfolgt entweder in der Kälte mit einem Strome von ND_{100} 0,5 Ampère oder unter Erwärmen auf 50° bis 60° mit einem gleichen Strome. Dauer der Abscheidung 2 bis 3 Stunden.

Während der Elektrolyse ist streng darauf zu achten, dass der Elektrolyt schwach sauer bleibt und nicht (durch Zerstörung der Oxalsäure) neutral wird, weshalb man denselben von Zeit zu Zeit mit Lakmuspapier kontrolliert.

Um ihn sauer zu erhalten, wird er mit Oxalsäure, oder noch besser mit Weinsäure versetzt.

Prüfung des Elektrolyten und Behandlung des Niederschlages siehe Nr. 71.

Kadmium.

Kadmium fällt ebensowenig, wie Zink und Nickel aus sauren Lösungen in analytisch brauchbarer Form, und besitzt wie das Zink Neigung zur Schwammbildung. Die Mengen, welche sich niederschlagen lassen, sind auf sehr bestimmte Grenzen beschränkt. Für die Herstellung brauchbarer Kadmiumniederschläge ist die allerpeinlichste Sauberkeit der

kathodischen Schale erforderlich. Die Schale wird hier am besten durch Kochen mit Säuren oder durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat gereinigt und vorbereitet.

73. Übung XXXVI. Fällung des Kadmiums aus Cyankaliumlösung.

In dem zur Analyse dienenden Volum von 150 cm^3 sollen höchstens 0,2 g met. Kadmium enthalten sein. Zur Darstellung der Lösung geht man am besten vom Kadmiumsulfat aus. Man versetzt die neutrale, vorher nötigenfalls mit Natronlauge neutralisierte Lösung, mit einer Lösung von reinem (!) Cyankalium so lange, bis der entstandene Niederschlag sich im Überschusse des Cyankaliums gelöst hat, und verdünnt die Lösung auf 150 cm^3.

Die Lösung wird mit einer Stromdichte von ND_{100} 0,5 Ampère in der Kälte elektrolysiert. Die Dauer der Bestimmung beträgt 6 bis 8 Stunden. Während des Versuches sorge man dafür, einen Überschuss von Cyankalium in der Lösung zu erhalten.

Zur Untersuchung, ob die Fällung beendigt ist, bringt man mittels eines Glasstabes einen Tropfen des Elektrolyten auf ein Uhrglas, säuert denselben mit verd. Schwefelsäure an (Vorsicht! Blausäure!) und erwärmt das Uhrgläschen sorgfältig zur Zerstörung des Cyankaliums über der Bunsenflamme. Man neutralisiert hierauf mit einem Tropfen Alkali und fügt einen Tropfen Schwefelwasserstoffwasser hinzu. Um eine eventuell entstehende Gelbfärbung zu erkennen, stellt man das Uhrglas auf ein schwarzes oder weisses Papier.

Der Niederschlag von Kadmium muss weiss silberglänzend und festhaftend sein. Er wird ohne Stromunterbrechung oder durch rasches Abgiessen des Elektrolyten in ein bereitstehendes Gefäss und Abspülen mit Wasser ausgewaschen, hierauf das Wasser durch Alkohol verdrängt und im Trockenschranke getrocknet.

74. Übung XXXVII. Fällung des Kadmiums aus schwefelsaurer Lösung.

Die Lösung von 150 cm^3, welche zur Analyse verwendet wird, soll höchstens 0,15 g Kadmium enthalten; man geht vom Kadmiumsulfat aus und versetzt die Lösung mit 1 bis 2 cm^3 Schwefelsäure von ca. 0,5 bis 1 Mol.

Zur Elektrolyse muss die Lösung auf 70° bis 80° erwärmt werden, und es wird ein Strom von ND_{100} 0,5 bis 1 Ampère gewählt. Dauer der Abscheidung 3 Stunden.

Prüfung der Lösung und Behandlung des Niederschlages siehe Nr. 73.

75. Übung XXXVIII. Fällung des Kadmiums aus der Lösung in Ammoniumoxalat.

Das zur Analyse kommende Volum von 150 cm^3 soll höchstens 0,15 g Kadmium enthalten. Man geht vom Kadmiumsulfat aus und fügt zu der Lösung eine konz. Lösung von 8 bis 10 g festen Ammoniumoxalats, das man zur Auflösung bringt. Ferner fügt man einige cm^3 einer in der Kälte gesättigten Oxalsäurelösung hinzu. Zum Schlusse wird alles auf 150 cm^3 verdünnt.

Der Elektrolyt wird während der Elektrolyse schwach erwärmt. Stromdichte ND_{100} 0,6 bis 1,5 Ampère. Dauer der Bestimmung ca. 2 Stunden.

Während der Elektrolyse setzt man von Zeit zu Zeit neue Mengen von Oxalsäure oder Weinsäure zu, um den Elektrolyten sauer zu halten.

Prüfung der Lösung und Behandlung des Niederschlages siehe Nr. 73.

Eisen.

Die Methode, Eisen elektroanalytisch zu bestimmen, hat insofern sehr wenig Bedeutung, als die Titration von Eisensalzlösungen weit bequemer und einfacher ist. Hingegen gewinnt diese Methode insofern an Bedeutung, als es mittels des elektrolytisch abgeschiedenen Eisens möglich ist, den Titer von Permanganatlösungen einzustellen.

76. Übung XXXIX. Fällung des Eisens aus Ammoniumoxalatlösung.

Die zur Analyse verwendete Menge von 150 cm^3 soll höchstens 0,2 g met. Eisen enthalten. Man geht aus von ganz reinem Ferrosulfat oder Ferroammoniumsulfat (Mohrsches Salz), löst dieses in einer kleinen Menge Wasser und fügt es zu einer Lösung von 5 bis 6 g Ammonoxalat (nicht umgekehrt, weil das entstehende Ferrooxalat nur sehr schwer löslich ist). Die Lösung wird hierauf auf ca. 150 cm^3 gebracht.

Die Elektrolyse wird bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 50° vorgenommen. Stromdichte ND_{100} 1,0 bis 1,5 Ampère. Dauer der Abscheidung ca. 3 bis 4 Stunden.

Während der Elektrolyse ist darauf zu achten, dass sich keine Flocken von Eisenhydroxyd abscheiden, was durch Zusatz von Oxalsäure verhindert wird.

Zur Ermittelung, ob alles Eisen aus dem Elektrolyten entfernt ist, bringt man mittels eines Glasstabes einen Tropfen desselben auf ein Uhrglas, säuert ihn mit etwas Salzsäure an und fügt einen Tropfen Rhodankaliumlösung hinzu. Zur Erkennung, ob eine Rötung eingetreten ist, wird das Uhrglas auf ein weisses Papier gestellt.

Nach Beendigung der Elektrolyse wird der Inhalt der Schale ausgegossen und der Eisenniederschlag mit Wasser und Alkohol abgespült und im Trockenschrank bei 100° getrocknet.

Antimon.

Antimon kann aus sauren Lösungen abgeschieden werden, doch haften die Niederschläge nicht gut an der Platinschale, das aus salzsaurer Lösung abgeschiedene Antimon ist überdies explosibel. Die organischen Antimondoppelsalze sind meist so schlechte Leiter der Elektrizität, dass ihre Verwendung zu Unzuträglichkeiten führt.

77. Übung XL. Fällung des Antimons aus sulfantimonsaurem Natrium.

Man stellt eine gesättigte Lösung von krystallisiertem reinem Schwefelnatrium dar, welche nach dem Abgiessen vom ungelösten Rückstande abfiltriert wird. Ferner bereitet man sich eine Lösung von 1 g Brechweinstein in Wasser und fügt dieselbe zu 50 cm^3 obiger Schwefelnatriumlösung. Der entstehende Niederschlag löst sich alsbald wieder auf.

Wenn das Antimon im Laufe einer analytischen Untersuchung als Natriumsulfidlösung (jedoch nicht als Ammonsulfidlösung) vorliegt, kann diese Lösung unter der Voraussetzung, dass keine Polysulfide vorhanden sind, direkt zur Analyse verwendet werden. Sollten solche vorhanden sein, so fügt man zu der Lösung ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd und erwärmt, wodurch der Schwefel oxydiert wird. Die Lösung wird hierauf eingedampft und von neuem mit der Natriumonosulfidlösung und mit Alkali versetzt. Der Alkaliüberschuss schadet bei der Elektrolyse nicht.

Die zur Elektroanalyse kommenden 150 cm^3 der Lösung sollen nicht mehr als 0,3 g met. Antimon enthalten. Die Abscheidung des Antimons hat in der mattierten Schale zu geschehen.

Die Elektrolyse wird jedenfalls unter Erwärmung auf 70° bis 80° und einer Stromdichte von ND_{100} 1 bis 1,5 Ampère durchgeführt. Dauer der Abscheidung ca. $1^1/_2$ Stunden.

Während der Elektrolyse hat man darauf zu achten, dass der Elektrolyt nicht polysulfidhaltig wird; in dem Polysulfid löst sich der Antimonniederschlag wieder auf, so dass es vorkommen kann, dass bereits erhebliche Mengen Metall abgeschieden waren, die dann bei weiterer Elektrolyse wieder verschwinden. In diesem Falle ist Natronlauge zu dem Elektrolyten hinzuzufügen, oder das Polysulfid durch Wasserstoffsuperoxyd zu zerstören.

Um zu versuchen, ob der Elektrolyt noch antimonhaltig ist, bringt man mittelst eines Glasstabes einen Tropfen desselben auf ein Uhrglas und säuert mit verdünnter Salzsäure an. Man beobachtet hierauf, indem man das Uhrglas auf ein schwarzes Papier setzt, ob der entstandene Niederschlag von Schwefel gelb ist oder eine rötliche Färbung aufweist. In letzterem Falle ist er noch antimonhaltig.

Nach Beendigung der Metallfällung wäscht man den Niederschlag ohne Stromunterbrechung aus, spült das Wasser mit Alkohol ab und trocknet das Metall im Trockenschrank bei 100°.

Der Antimonniederschlag ist silbergrau und metallglänzend.

Zinn.

Die Zinnniederschläge aus sauren Lösungen neigen sehr zu grobkrystallinischer Struktur. Aus zinnsaurem Natron ist die Zinnabscheidung vollkommen schwammförmig, ebenso aus Cyankalilösung, ebenfalls ungünstige Resultate liefert die Ammoniumoxalatmethode, wenn neutrale Lösungen verwendet werden, hingegen nicht, wenn die Lösung sauer ist.

78. Übung XLI. Fällung des Zinns aus der Lösung in Ammonoxalat.

In den zur Analyse kommenden 150 cm^3 sollen nicht mehr als 0,3 g met. Zinn enthalten sein. Man geht aus von

der Zinnchloridlösung, die man durch Auflösen von Zinnchlorid in Wasser unter Zusatz von Salzsäure erhalten kann. Die Zinnchloridlösung wird mit Ammoniak neutralisiert und mit einer Lösung von 4 g Ammoniumoxalat versetzt, wobei sich der entstehende Niederschlag wieder auflöst. Die Mischung wird hierauf mit einigen cm^3 einer konzentrierten Oxalsäurelösung angesäuert und das Ganze auf ca. 150 cm^3 verdünnt. Anstatt der Oxalsäure lässt sich auch Essigsäure (10 cm^3 conc. Säure) mit Vorteil anwenden.

Die Elektrolyse wird in beiden Fällen bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen. Stromdichte für Oxalsäure ND_{100} 0,3 bis 0,4 Ampère, für Essigsäure ND_{100} 0,5 Ampère.

Dauer der Fällung 5 bis 7 Stunden.

Gegen Ende der Fällung muss die Stromstärke bis auf etwa das doppelte gesteigert werden, um die letzten Reste des Metalles auszufällen.

Nach Beendigung der Fällung wird der Inhalt der Schale rasch in ein bereitstehendes Glas gegossen, der Metallniederschlag mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen und der Alkohol abgebrannt oder die Schale im Trockenschranke getrocknet.

79. Übung XLII. Fällung des Zinns aus einer Sulfostannatlösung.

Zu dieser Fällung eignet sich nur die Ammoniumsulfostannatlösung, welche polysulfidhaltig sein darf, resp. sein soll.

Man stellt sich eine Schwefelammonlösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Ammoniak bis zur Sättigung her und fügt zu der Lösung noch etwas Schwefelpulver. Indem man bei dieser Elektrolyse von der Zinnchloridlösung ausgeht (0,5 g Zinnchlorid in Wasser und verdünnter Salzsäure gelöst), wird in dieser das Zinn zunächst mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und der ausgewaschene Niederschlag in 10—15 cm^3 obiger Ammoniumsulfidlösung gelöst. Die

Lösung wird hierauf auf 150 cm^3 verdünnt und der Elektrolyse unterworfen.

Wenn man bei einer analytischen Untersuchung das Zinn ohnehin in Form der Ammoniumpolysulfidlösung erhält, so kann man diese direkt der Elektroanalyse unterwerfen, der Gehalt einer solchen Lösung soll aber in 150 cm^3 nicht mehr als 0,3 g met. Zinn betragen.

Die Elektrolyse wird bei Zimmertemperatur vorgenommen. Stromdichte ND_{100} 0,5 bis 0,7 Ampère. Dauer der Abscheidung 5 bis 6 Stunden. Durch Erwärmen auf 50 bis 60° und Anwendung einer Stromdichte ND_{100} 1 bis 2 Ampère kann man rascher zum Ziele gelangen. (In etwa 1 Stunde.)

Um zu ermitteln, ob alles Zinn aus der Lösung gefällt ist, bringt man einen Tropfen des Elektrolyten mittelst eines Glasstabes auf ein Uhrglas, und versetzt ihn mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure. Man beobachtet nun, indem man das Uhrglas auf ein weisses Papier setzt, ob der entstandene Niederschlag milchweiss ist, oder ob er nach dem Erwärmen des Uhrglases über einer Bunsenflamme eine graubraune Farbe annimmt. In letzterem Falle ist er zinnhaltig und die Analyse muss fortgesetzt werden.

Das Auswaschen des Niederschlages geschieht ohne Stromunterbrechung. Es kann jedoch sehr bald mit Stromunterbrechung fortgesetzt werden. Der Niederschlag wird hierauf mit Alkohol behandelt und dieser abgebrannt oder im Trockenschranke bei 100° entfernt.

Quecksilber.

Quecksilber wird bei der Elektrolyse in sehr kleinen Tröpfchen abgeschieden, welche ziemlich fest an der Schalenwand haften. Nur bei Abscheidung grösserer Mengen vergrössern sich die Tröpfchen, so dass die Wägung erschwert oder verhindert wird. Die maximale Grenze für die Queck-

silberabscheidung ist in jedem Falle ca. 2 g, jedoch liegen die guten Niederschläge innerhalb viel geringerer Mengen. Die verschiedenen Flüssigkeiten, aus denen das Quecksilber abgeschieden wird, üben den Einfluss aus, dass die Tröpfchen bald kleiner, bald grösser werden und demgemäss fester oder weniger fest an der Schale haften. Dies hat seine Ursache in der Beeinflussung der Kapillarspannung, welche das Quecksilber durch die verschiedenen Lösungen erfährt.

Die Quecksilberbestimmung wird in der mattierten Schale ausgeführt.

80. Übung XLIII. Fällung des Quecksilbers aus salpetersaurer und schwefelsaurer Lösung.

Die zur Analyse kommende Lösung von 150 cm^3 soll höchstens 0,4 g met. Quecksilber enthalten. Man kann vom Nitrat oder Chlorid ausgehen. 0,5 g Quecksilberchlorid werden in Wasser gelöst, mit 1 bis 2 cm^3 Schwefelsäure (1 Mol.) versetzt, oder mit 3 cm^3 conc. Salpetersäure, das ganze wird auf 150 cm^3 verdünnt und elektrolysiert.

Die Elektrolyse wird bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen. Stromdichte ND_{100} 0,5 bis 1 Ampère.

Dauer der Abscheidung 2 bis 3 Stunden.

Um sich zu überzeugen, ob alles Quecksilber aus dem Elektrolyten entfernt ist, bringt man einen Tropfen desselben mittelst eines Glasstabes auf ein Uhrglas und versetzt mit einem Tropfen Schwefelwasserstoffwasser. Um eine Färbung des Tropfens wahrzunehmen, setzt man das Uhrglas auf eine schwarze oder weisse Unterlage.

Man wäscht nach Beendigung der Elektrolyse zunächst ohne Stromunterbrechung aus, dann wird der Niederschlag noch einige Male mit Wasser nachgespült und schliesslich ohne Alkohol anzuwenden, im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

81. Übung XLIV. Fällung des Quecksilbers aus Cyankaliumlösung.

Das Volum von 150 cm^3, das zur Analyse kommt, soll nicht mehr als 0,4 g met. Quecksilber enthalten. Man löst 0,5 g Quecksilberchlorid oder Nitrat in Wasser, setzt hierzu 3 g reines (!) Cyankalium und verdünnt die entstandene klare Lösung auf 150 cm^3.

Die Elektrolyse wird bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen. Stromdichte ND_{100} 0,02 bis 1 Apère. Dauer der Fällung ca. 1 Stunde.

Prüfung des Elektrolyten und Behandlung des Niederschlages siehe Nr. 80.

82. Übung XLV. Fällung des Quecksilbers aus Schwefelnatriumlösung.

Das zur Analyse gelangende Volum der Lösung von 150 cm^3 soll nicht mehr als 0,4 g met. Quecksilber enthalten. Man löst 0,5 g Quecksilberchlorid oder Nitrat in Wasser, leitet Schwefelwasserstoff ein, bis alles Quecksilber gefällt ist. Hierzu giebt man 40 bis 50 cm^3 gesättigte Schwefelnatriumlösung und etwas Ätznatron, wodurch alles Quecksilber in Lösung geht. Hierauf wird das ganze auf 150 cm^3 verdünnt und der Elektrolyse unterworfen.

Die Elektrolyse wird entweder bei gewöhnlicher Temperatur mit ND_{100} 1 Ampère oder unter Erwärmen auf 50° bis 60° und derselben Stromdichte vorgenommen. Dauer der Fällung ca. 1 Stunde.

Um zu entscheiden, ob alles Quecksilber gefällt ist, versetzt man einen Tropfen des Elektrolyten, indem man ihn mit einem Glasstabe auf ein Uhrglas bringt, mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure und beobachtet, ob der Niederschlag reiner Schwefel oder ob er schwefelquecksilberhaltig

ist, indem man das Uhrglas zur Erkennung der Farbe auf ein schwarzes Papier stellt.

Auswaschen und Behandlung des Niederschlages siehe Nr. 80.

Blei.

Das Blei lässt sich elektrolytisch an der Anode als Superoxyd bestimmen. Neutrale Bleisalzlösungen bilden an der Anode Superoxyd, ohne an der Kathode Metall abzuscheiden. Ferner scheidet sich das Blei als Superoxyd aus salpetersaurer Lösung ab. Die Abscheidung des Bleisuperoxyds wird in der mattierten Schale vorgenommen.

83. Übung XLVII. Fällung des Bleis aus salpetersaurer Lösung.

150 cm^3 des Elektrolyten, der zu einer Bestimmung verwendet wird, sollen nicht mehr als 0,6 g met. Blei enthalten. Man geht vom Nitrat aus, löst 1 g des Salzes in Wasser, fügt 20 bis 30 cm^3 conc. Salpetersäure hinzu und verdünnt auf 150 cm^3.

Zur Elektrolyse wird die Platinschale als Anode geschaltet. Die Elektrolyse wird bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Stromdichte ND_{100} 0,5 bis 2 Ampère vorgenommen, oder in der Wärme bei 50° bis 60° und einer Stromdichte ND_{100} 1,5 Ampère. Dauer der Fällung 1 bis $2^1/_2$ Stunden. Während der Elektrolyse ist darauf zu achten, dass ein genügender Salpetersäureüberschuss vorhanden bleibt, bei Mangel eines solchen scheidet sich metallisches Blei an der Kathode ab.

Zur Erkennung, ob alles Blei aus der Lösung gefällt ist, bringt man einen Tropfen derselben mittelst eines Glasstabes auf ein Uhrglas, neutralisiert mit einem Tropfen Ammoniak und versetzt mit einem Tropfen Kaliumbichromatlösung. Um

einen eventuell entstandenen gelben Niederschlag deutlich wahrnehmen zu können, wird das Uhrglas auf eine Unterlage von schwarzem Papier gestellt.

Wenn alles Blei ausgeschieden ist, wird der Inhalt der Schale zunächst ohne Stromunterbrechung ausgewaschen. Nach Stromunterbrechung wird der Niederschlag mit Wasser weiter ausgewaschen. Er ist in dünnen Schichten goldgelb oder rötlich, in dicken Schichten braun bis sammtschwarz und besteht aus einem Gemenge von Bleisuperoxyd und Bleisuperoxydhydrat. Um ihm eine konstante Zusammensetzung zu erteilen, wird er anhaltend im Trockenschrank auf 188° bis 200° erwärmt.

Zur Entfernung des Bleisuperoxydniederschlages aus der Schale macht man dieselbe zur Kathode und bringt das Superoxyd in einem Elektrolyten von verdünnter Salpetersäure elektrolytisch in Lösung.

84. Elektrolytische Metalltrennungen.

Die Metalltrennungen durch Elektroanalyse lassen sich in vier Gruppen einteilen.

1. Gruppe. Die Trennung der Metalle erfolgt dadurch, dass das eine Metall als solches an der Kathode ausgeschieden wird, während gleichzeitig das andere Metall als Superoxyd an der Anode fällt.

2. Gruppe. Die Trennung der Metalle erfolgt durch Einhaltung einer Spannung, welche unterhalb der Zersetzungsspannung des einen, oberhalb der Zersetzungsspannung des anderen Metalles liegt, so dass nur letzteres Metall abgeschieden wird. Über die Ausführung dieser Methode, welche eine vorgeschrittene Kenntnis und Beherrschung elektrochemischer Erscheinungen und Vorgänge erfordert, und nur unter diesen Voraussetzungen Resultate ergiebt, vergl. Abschnitt V.

3. Gruppe. Trennung durch Bildung komplexer Ionen des einen Metalles. Durch die Bildung komplexer Ionen wird nach der Theorie von Abegg und Bodländer die Elektroaffinität beeinflusst (vergrössert) und infolge dessen die Zersetzungsspannung erhöht. Auch zur Durchführung dieser Methode ist ein bedeutendes Mass elektrochemischer Kenntnisse und vielfältiger, vertrauter Umgang mit den Methoden elektrochemischer Arbeiten erforderlich (vergl. Abschnitt VI), indem auch hier während der Elektrolyse die Einhaltung bestimmter Elektrolysierspannungen, wenn auch nicht in dem Masse wie bei Gruppe 2, notwendig ist. In einzelnen Fällen bieten jedoch einige extreme Fälle dieser Gruppe Beispiele für einfachere Übungen.

4. Gruppe. Trennung durch den Einfluss freier Wasserstoffionen. Bei Zusatz sehr starker Mineralsäuren kann die Abscheidung einer Reihe von Metallen verhindert werden, während andere Metalle sich aus saurer Lösung abscheiden lassen.

Im folgenden sind einige einfache Beispiele aus diesen Gruppen ausgewählt, während bezüglich der feineren Behandlung elektroanalytischer Probleme auf Abschnitt V dieses Buches verwiesen werden muss.

Gruppe 1.

85. Übung XLVIII. Trennung von Kupfer und Blei.

Das zu einer Analyse verwandte Volum von 150 cm^3 des Elektrolyten soll nicht mehr als die bei den Einzelbestimmungen angegebenen Mengen jedes Metalles in Lösung enthalten. Beide Metalle sollen als Nitrate in Lösung sein. Die Lösung enthält 15 cm^3 conc. freie Salpetersäure.

Die Elektrolyse wird bei einer Temperatur von 60° vorgenommen. Eine mattierte Platinschale dient als Anode zur Aufnahme des Bleisuperoxyds. An der Kathode wird das

Kupfer abgeschieden. Stromdichte ND_{100} 1 bis 1,5 Ampère. Dauer der Fällung zunächst 1 Stunde. Nach Verlauf dieser Zeit ist das Blei als Superoxyd ungefähr vollständig gefällt, während noch ein beträchtlicher Teil Kupfer in Lösung ist, da erfahrungsgemäss das Blei stets zuerst ausfällt. Man überzeugt sich durch die Uhrglasprobe, ob das Blei gefällt ist und wäscht nun unbekümmert darum, dass noch Kupfer in Lösung ist, ohne Stromunterbrechung aus, indem man den Elektrolyten und das Waschwasser quantitativ in einem Becherglase sammelt. Man behandelt hierauf Anode und Kathode, jede in der bei den Einzelbestimmungen angegebenen Weise und bringt dieselben zur Wägung. Der Elektrolyt samt dem Waschwasser wird hierauf auf 150 cm^3 eingedampft und die Fällung des Kupfers in der gewöhnlichen Weise, indem man die Schale zur Kathode macht, beendet. Letztere Operation wird bei gewöhnlicher Temperatur und ND_{100} 1 Ampère durchgeführt.

Gruppe 3.

86. Übung XLVIII. Trennung von Antimon und Zinn.

Aus Natriumsulfidlösung scheidet sich, wie erwähnt, Zinn nicht ab, wenigstens solange diese Lösung konzentriert ist, während Antimon aus dieser Lösung bestimmbar ist. Beide Metalle sollen in dem zur Analyse kommenden Volum von 150 cm^3 nicht mehr der einzelnen Metalle enthalten, als wie bei ihrer Einzelbestimmung (siehe daselbst). Um den Versuch auszuführen, löst man 1 g Brechweinstein und 0,5 g Zinnchlorür oder 1 g Zinnammoniumchlorid in Wasser und versetzt die Lösung mit 1 bis 2 g festen Ätznatrons und mit 50 cm^3 kalt gesättigter Mononatriumsulfidlösung (siehe Nr. 77). Man erwärmt bis alles in Lösung gegangen ist und stellt auf 150 cm^3 ein.

Wenn man in einer Untersuchung nach dem gewöhnlichen analytischen Gange ein Gemisch der Sulfide von Antimon und Zinn erhält, so werden dieselben mit Ätznatron und Natriummonosulfidlösung behandelt und die so erhaltene Flüssigkeit, wenn sie polysulfidfrei ist, direkt der Elektroanalyse unterworfen. Dies letztere ist nicht der Fall, wenn der ursprüngliche Niederschlag freien Schwefel enthällt. Man behandelt in diesem Falle die mit Ätznatron und Natriummonosulfid hergestellte Lösung mit einem Überschuss von ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd in der Wärme. Der Schwefel wird dadurch oxydiert und die Flüssigkeit entfärbt sich. Die Lösung wird dann sehr weit abgedampft und von neuem mit 50 cm^3 der gesättigten Natriummonosulfidlösung versetzt und auf 150 cm^3 aufgefüllt.

Die Elektrolyse wird bei einer Temperatur von 60° bis 70° durchgeführt und mit einer Stromdichte ND_{100} 1 bis 1,5 Ampère. Zur Verwendung kommt eine mattierte Platinschale als Kathode. Die Antimonmenge ist in ca. 2 Stunden abgeschieden.

Sobald alles Antimon abgeschieden ist, wird ohne Stromunterbrechung ausgewaschen, der Elektrolyt mit dem Waschwasser hierbei in einem Becherglase quantitativ gesammelt und durch Verdampfen wieder auf 150 cm^3 eingeengt. Die Behandlung des Antimonniederschlages ist dieselbe, wie bei der Einzelbestimmung (siehe Nr. 77).

Die auf 150 cm^3 eingeengte zinnhaltige Flüssigkeit wird zur Überführung des Natriumsulfids mit 25 bis 30 g festem Ammonsulfat versetzt, 1/4 bis 1/2 Stunde lang damit gekocht und, wenn die Umsetzung beendigt ist, zur Analyse verwendet.

Die Elektrolyse kann bei gewöhnlicher Temperatur mit ND_{100} 1 Ampère vorgenommen werden oder in der Wärme von 70° mit ND_{100} 1 bis 2 Ampère. Dauer der Abscheidung 1 bis 2 Stunden.

Behandlung des Niederschlages und Beendigung der Analyse siehe Nr. 78.

Gruppe 4.

87. Übung XLIX. Trennung von Kupfer und Zink.

Die Lösung von 150 cm^3, welche zur Analyse kommt, soll von jedem der Metalle nicht mehr als bei den Einzelbestimmungen enthalten, insbesondere nicht vom Kupfer. Man versetzt die Lösung (die man sich durch Auflösen von 0,5 g krystallisiertes Zinksulfat und 0,5 g krystallisiertes Kupfersulfat darstellen kann) mit 1 bis 2 cm^3 conc. Schwefelsäure oder mit 5 cm^3 conc. Salpetersäure, verdünnt das Ganze auf 150 cm^3 und bringt es zur Elektrolyse.

Die Elektrolyse wird bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen oder bei 50°. Stromdichte ND_{100} 0,5 bis 1 Ampère. Dauer der Ausfällung des Kupfers $1^1/_2$ bis 3 Stunden, das Zink bleibt in Lösung. Die letzten Spuren von Kupfer bleiben bei Anwendung der schwefelsauren Lösung längere Zeit hartnäckig in Lösung, verschwinden jedoch bei genügend anhaltendem Hindurchleiten des Stromes. Bei Anwendung der salpetersauren Lösung ist sorgfältig darauf zu achten, dass der Elektrolyt während der Elektrolyse nicht an freier Säure verarmt (Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniumnitrat), weil in letzterem Falle das Kupfer zinkhaltig wird. Um den Elektrolyten sauer zu erhalten, kontrolliert man ihn mit Lakmuspapier und setzt von Zeit zu Zeit, wenn nötig, neue Mengen Salpetersäure hinzu. Diese Vorsicht ist nötig, um zu vermeiden, dass das ausgeschiedene Kupfer zinkhaltig wird.

Nach Beendigung der Elektrolyse wird ohne Stromunterbrechung ausgewaschen. Die zinkhaltige Flüssigkeit ist nicht verwendbar zur elektrolytischen Fällung des Zinks, weil sie Nitrate enthält. Man dampft sie mit Schwefelsäure ein, bis die Nitrate zerstört sind und verfährt dann zur elektrolytischen Bestimmung des Zinks in der Nr. 71 angegebenen Weise.

88. Übung L. Analyse von Messing.

Gemäss vorstehenden Ausführungen lässt sich die Analyse von Messing auf elektroanalytischem Wege durchführen.

Man löst 0,5 g Messing in Salpetersäure oder Schwefelsäure unter Erwärmen auf, versetzt, nachdem sich alles gelöst hat, mit 5 bis 10 cm^3 conc. Salpetersäure oder 3 bis 5 cm^3 conc. Schwefelsäure verdünnt auf 150 cm^3 und elektrolysiert, wie oben (Nr. 87) angegeben. Wenn das angewendete Messing bleihaltig ist, wird die Anode, an welcher sich dieses abscheidet, gewogen.

89. Übung LI. Trennung von Kupfer und Nickel.

Die Trennung dieser Metalle gelingt in schwefelsaurer Lösung. Man löst 1 g Kupfersulfat und 1 g Nickelsulfat in Wasser, versetzt mit 3 cm^3 conc. Schwefelsäure, verdünnt auf 150 cm^3 und fällt das Kupfer elektrolytisch wie Nr. 67 angegeben. Die nach dem Auswaschen erhaltene Nickellösung wird mit Ammoniak versetzt, und das Nickel unter Erwärmen nach Nr. 70 ausgefällt.

90. Übung LII. Analyse einer Nickelmünze.

Nach obiger Methode lässt sich eine Nickelmünze elektrolytisch analysieren. Man löst 0,3 bis 0,5 g derselben in verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure, versetzt, nachdem die Lösung vollendet ist, mit 3 cm^3 conc. H_2SO_4, verdünnt auf 150 cm^3 und fällt das Kupfer, und hierauf, nach dem Neutralisieren und Versetzen mit Ammoniak, das Nickel.

Ist als Verunreinigung etwas Eisen vorhanden, so fällt dies beim Versetzen mit Ammoniak als Hydroxyd aus. Es wird abfiltriert, geglüht und gewogen.

IV. Teil.

Übungen am galvanometrischen Voltmeter (Chemometer).

91. Das Galvanometer von Uppenborn.

Das Galvanometer von Uppenborn (siehe Abbildung Fig. 54 und Durchschnitt Fig. 55) besteht aus einem massiven

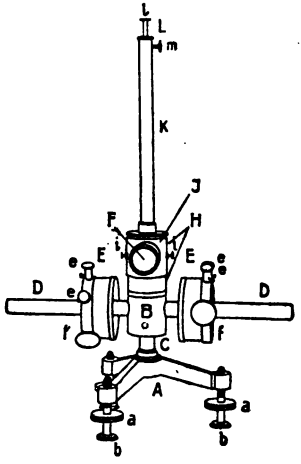


Fig. 54.

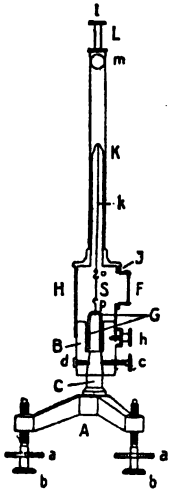


Fig. 55.

Dreifuss, *A*, der mit drei Stellschrauben *a* versehen ist, welche zugleich als Füsse dienen. Beim Aufstellen des Instrumentes werden die Stellschrauben in kleine Messing-

scheibchen *b* mit Vertiefung zur Aufnahme der Schraubenspitze eingesetzt.

Auf dem Dreifuss ist der starkwandige Kupfercylinder *B* montiert. Die innere Höhlung des Kupfercylinders dient zur Aufnahme des Siemensschen Glockenmagnets *G* (siehe Fig. 55). Dieser Kupfercylinder hat den Zweck, während der Schwingung des Magneten die Faucoultschen Ströme aufzunehmen und wirkt als Dämpfung. Der Kupfercylinder ist auf dem Stiele *C* des Dreifusses drehbar befestigt; um ihn zu fixieren dient die Schraube *c* (siehe Fig. 55). Will man den Cylinder also drehen können, so lüftet man die Schraube *c*, dreht den Cylinder und fixiert ihn dann in der gewünschten Stellung. Die kleine Schraube *d* (siehe Fig. 55) dient zur Führung der drehenden Bewegung des Cylinders, sie läuft zu diesem Zwecke in einer kleinen Rille, welche in dem Fortsatz des Stieles *C* des Dreifusses angebracht ist. Um den Cylinder vom Stiele abheben zu können, schraubt man mittels eines Schraubenziehers die kleine Schraube *d* heraus.

Der Kupfercylinder (Dämpfer) *B* des Instrumentes trägt zwei massive Messingarme *D* (siehe Fig. 54), an jeder seiner beiden Seiten, welche in den Cylinder eingeschraubt sind. Dies sind die Spulenträger. Auf ihnen sind, hin und her verschiebbar, die beiden Spulen *E* (siehe Fig. 54) befestigt. Um die Spulenträger von dem Kupfercylinder abschrauben zu können, entfernt man zunächst die Spulen von denselben und sucht dann die in der Nähe der Verschraubungsstelle befindlichen Perforationen der Träger auf. Man steckt durch dieselben einen passenden, eisernen Nagel od. dergl. und dreht, diesen als Hebelarm benutzend, die Spulenträger aus ihren Schraubengewinden im Kupfercylinder heraus. Die beiden Spulen *E* bestehen aus Holzspulen, die mit den betreffenden Drahtwindungen aus feinem Draht versehen sind. Man beachte, dass die einzelne Spule unsymmetrisch konstruiert ist. Sie besteht aus einer dicken und einer dünnen

Holzwandung. Auf der dicken Holzwandung sind die Klemmschrauben *e* (siehe Fig. 54) zur Befestigung der Zuleitungsdrähte zu den Spulenwindungen angebrachtt, sowie ferner die Fixierschrauben *f*, welche dazu dienen, die Spulen an einer bestimmten Stelle der Spulenträger zu fixieren. Will man also die Spulen von dem Kupfercylinder entfernen, oder sie demselben nähern, so lüftet man die Schraube *f*, verschiebt die Spule auf dem Spulenträger und fixiert die Spule hierauf durch Anziehen der Schraube *f*. Entsprechend ihres unsymmetrischen Baues hat die Spule stets dem Kupfercylinder die dünne Holzwandung zuzukehren und nicht umgekehrt, damit die wirksamen Kupferdrahtwindungen möglichst nahe an den Magneten herankommen. Auf dem Kupfercylinder (Dämpfer) sitzt das Spiegelgehäuse *H*, ein leichter Hohlcylinder aus Messing, der über den Cylinder aufgeschoben werden kann und mittels der Schraube *h* (siehe Fig. 55) fixiert wird. Unter der Schraube *h* befindet sich ein bügelförmiger Messinglappen, der gleichzeitig zur Führung einer drehenden Bewegung des Spiegelgehäuses, sowie zur Fixierung desselben dient, ersteres bei gelockerter Schraube *h*, letzteres bei fest angezogener Schraube *h*. Wünscht man also das Spiegelgehäuse gegen den Kupfercylinder zu drehen, so lüftet man die Schraube *h*, worauf die Drehung ausgeführt werden kann. Soll das Spiegelgehäuse abgenommen werden, so ist die Schraube *h* stark zu lockern, bis der darunter befindliche Lappen sich bewegt, hierauf fasst man den Dämpfer fest an und zieht das Gehäuse in die Höhe. Das Spiegelgehäuse dient zur Aufnahme des Spiegels *S* und trägt das Fenster *F* mit dem Fenstergehäuse *J*. Fenster samt Fenstergehäuse lassen sich durch die Schraube *i* von dem Spiegelgehäuse losschrauben. Auf dem Spiegelgehäuse aufgeschraubt sitzt das Kokonfadenrohr *K*, ein längeres hohles Messingrohr, das zur Aufnahme des Kokonfadens *k* (siehe Fig. 55) bestimmt ist. In dem oberen Teil des Kokonfadenrohres befindet sich die Aufhängevorrichtung *L*, ein kurzes massives

Messingstäbchen, das an seiner Unterseite eine Öse trägt, die sich innerhalb des Kokonfadenrohres befindet, und an welche der Faden mittels eines Knotens befestigt wird. Der Kokonfadenhalter L wird an der kanellierten Handhabe l angefasst (mittels welcher er auch gedreht werden kann) und mittels der Fixierschraube m festgehalten. Der bewegliche und schwingende Teil des Galvanometers besteht also von oben nach unten der Reihe nach (siehe Fig. 55) aus dem Kokonfaden k (der oben an der Öse des Kokonfadenhalters festgeknotet ist), einem kleinen Häckchen o aus Aluminium, an welchem der Spiegel S hängt, ferner einem kleinen Doppelhäckchen p, das in dem Magneten beweglich, d. h. drehbar um seine Achse angebracht ist, und das in den Spiegel S eingehakt wird. Durch diese Vorrichtung ist es möglich, den Spiegel gegen den Magneten zu drehen, eine für die Aufstellung des Instrumentes höchst wichtige Eigenschaft desselben, die aber entgegen der sonst so ausgezeichneten Ausführung dieses Instrumentes durch die Firma M. Th. Edelmann in München, dessen schwächster Teil ist.

92. Der Kokonfaden.

In dem Spiegelgalvanometer ist der Magnet an einem Kokonfaden aufgehängt. Man versteht unter dem Torsionskoeffizienten oder dem Torsionsverhältnis das Verhältnis des Torsionsmomentes des Fadens zu dem erdmagnetischen Drehungsmoment, dieselben sind für kleine Winkel einander proportional. Bezeichnet φ den Winkel, um welchen der Magnet abgelenkt wird, wenn der Faden um den Winkel α gedreht worden ist, dann ist der Torsionsköffizient

$$\Theta = \frac{\varphi}{\alpha - \varphi}.$$

Die Tragkraft eines Fadens wächst mit dem Quadrate seiner Dicke. Das Torsionsmoment eines Fadens wächst

mit der 4. Potenz der Dicke. Demgemäss kann man den Torsionskoeffizienten um so kleiner machen, je leichter der aufgehängte Magnet ist.

Um einen Kokonfaden zu präparieren, wird der Rohkokon mit Wasser ausgekocht und hierauf die gewünschte Stärke des Fadens durch Spaltung hergestellt. Man hängt dann den so erhaltenen Faden auf, indem man ihn mit einem Gewichte beschwert und lässt ihn trocknen. Der so präparierte Faden kann im Galvanometer verwendet werden.

93. Die Spiegelablesung.

Die Spiegelablesung dient zur Messung kleiner Drehungen und Verschiebungen.

Nach dem Reflexionsgesetze wird ein auf einen Spiegel fallender Strahl so reflektiert, dass der reflektierte Strahl einen ebenso grossen Winkel mit der Spiegelnormale bildet, wie der einfallende Strahl (s. w. u.). Dreht sich daher ein Spiegel und mit ihm seine Normale um einen bestimmten Winkel v, so dreht sich bei unveränderter Richtung des einfallenden Strahles der reflektierte Strahl um den doppelten Winkel $2v$.

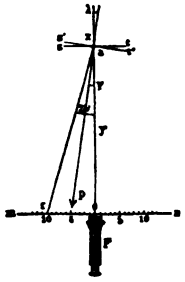


Fig. 56.

Im Abstande y (Fig. 56) vor einem Spiegel $s\,t$ steht eine Skala $m\,n$ mit dem Teilstrich 0, vor dem das Fernrohr F steht; die einfallenden Strahlen werden in die ursprüngliche Richtung reflektiert, wenn die Spiegelnormale parallel zu den auffallenden Strahlen steht.

Dreht sich der Spiegel um einen Winkel v, so wird ein in der Richtung $o\,a$ auf den Spiegel fallender Strahl in der Richtung $a\,r$ reflektiert, so dass $\sphericalangle\, o\,a\,r = 2\,v$ ist; in dem Fernrohr erscheint die Skalenlinie bei r. Aus der Figur folgt:

$$tg\,2\,v = o\,r\,/\,y.$$

Je grösser y ist, um so mehr verschiebt sich die Lichtlinie bei gleichen Drehungen des Spiegels. Aus y und or bestimmt man $2v$ mittels der Tabellen der trigonometrischen Funktionen. Liest man bei zwei Winkeln v_1 und v_2 die Verschiebungen auf der Skala ab, or_1 und or_2, so ist: $tg\,2v_1 = or_1 / y$, $tg\,2v_2 = or_2 / y$, also: $tg\,2v_2 : tg\,2v_1 = or_2 : or_1$, und da für kleine Winkel die Tangenten den Winkel proportional sind:

$$v_2 : v_1 = or_2 : or_1.$$

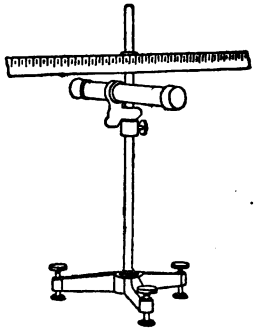


Fig. 57.

Die Drehungswinkel verhalten sich also wie die Verschiebungen auf der Skala. Sieht man den Teilstrich z_2 und bei irgend einer Anfangslage den Teilstrich in der Mitte z_1, so ist die Drehung des Spiegels bestimmt durch

$$tg\,2v = \frac{z_2 - z_1}{y}.$$

Man kann hiernach aus der beobachteten Verschiebung $z_2 - z_1$ und dem Skalenabstande y die Spiegeldrehung v berechnen.

Eine Abbildung von Fernrohr und Skala ist hier in der Ausführungsform der Firma Bartels & Söhne, Göttingen in Fig. 57 beigegeben.

94. Reduktion der Skalenablesung auf den Bogen.

Die Stromintensitäten sind bei Anwendung des Uppenborngalvanometers proportional $tg\,\alpha$, wenn α den Ablenkungswinkel des Spiegels bedeutet. Wir müssen aus den Verschiebungen des Bildes der Skala im Fernrohre die Werte von $tg\,\alpha$ berechnen.

Das Fernrohr wird so eingestellt, dass bei nicht abgelenktem Magneten das Bild des über der Mitte des ersteren

befindlichen Skalenteiles z_0 mit dem Fadenkreuz zusammenfällt. Geht ein Strom durch das Galvanometer und erscheint der Teilstrich z_1 am Fadenkreuze, so beträgt die Ablenkung $z_1 - z_0$ Skalenteile.

Ist die Entfernung der Skala von dem Spiegel y, so ist

$$tg\, 2\alpha = (z_1 - z_0) / y.$$

Bei kleinen Ablenkungen kann man die Stromstärke direkt der Ablenkung α proportional setzen, da sie der Tangente des Ablenkungswinkels $tg\, \alpha$, die die Stromstärke misst, proportional ist. Es ist dann $tg\, 2\alpha = 2\, tg\, \alpha$, also angenähert:

$$tg\, \alpha = (z_1 - z_0) / 2\, y,$$

d. h. $tg\, \alpha$, also auch die Stromstärke ist proportional $z_1 - z_0$, d. h. der Verschiebung der Skala im Fernrohre.

Für genaue Bestimmungen muss man aus dem Werte von $tg\, 2\alpha$ den Winkel α berechnen und daraus $tg\, \alpha$.

95. Einstellung des Galvanometers.

1. Man stellt das Galvanometer auf drei Schraubenuntersätze auf die Konsole und stellt ferner Fernrohr und Skala senkrecht zum Spiegel des Galvanometers auf eine zweite, entsprechende Konsole oder auf ein sogenanntes Gausssches Stativ.

2. Man hat sich zunächst an dem Galvanometer durch Augenschein zu überzeugen, ob der Magnet frei schwingt. Dies geschieht dadurch, dass man das Gehäuse mit dem planparallelen Glase abschraubt und von dieser Stelle aus in das Galvanometer hineinsieht. Um den Magneten spielen zu lassen, hebt man ihn zunächst an dem Kokonfadenhalter mit dem Kokonfaden in die Höhe. Hierauf überzeugt man sich, ob er frei schwingt, indem man ihn durch Nähern eines Magneten oder Eisengegenstandes (Schlüssel oder dergl.) ablenkt. Man stellt nun solange an den drei Stellschrauben des Galvanometers, bis dieses horizontal steht und der Magnet

(dem Augenschein nach) frei schwingt. Öfters sind jedoch noch feinere Reibungshindernisse vorhanden und es muss des weiteren mittels der Spiegelablesung untersucht werden, ob dies der Fall ist.

3. Zur Benutzung der Spiegelablesung ist es beim Uppenborngalvanometer notwendig, den Spiegel gegen den Glockenmagneten zu drehen, so dass ersterer senkrecht zur Lage des Fernrohres zu stehen kommt. Man dreht zunächst das Gehäuse des Spiegels in die gewünschte Lage. Hierauf fasst man den Glockenmagnet mit einer (nicht magnetisierbaren) Pinzette (linke Hand) genau in der Lage an, in welcher er sich frei schwebend befindet und dreht (rechte Hand) den Spiegel durch Berühren mittels eines kleinen Hölzchens (Streichhölzchen) in die gewünschte Lage.

Man betrachtet hierauf am Fernrohre, ob die gewünschte Lage erreicht ist und wiederholt obige Operation, bis es ungefähr der Fall ist.

4. Nunmehr stellt man umgekehrt durch Verschieben des Fernrohres mit der Skala letztere so ein, dass im Fernrohre der Nullpunkt (Mittelpunkt) derselben erscheint, sorgt, dass die Skala möglichst genau parallel dem Spiegel steht und dass gleichzeitig das Fernrohr möglichst genau senkrecht auf die Skala steht, sowie endlich, dass die Skala möglichst horizontal zu stehen kommt.

Wenn alle diese Vorbedingungen erfüllt sind, erfolgt nunmehr die feinere Einstellung des Galvanometers.

5. Man überzeugt sich zunächst im Fernrohre, ob der Magnet frei schwingt, indem man ihn durch einen Magneten oder einen Eisengegenstand ablenkt und an dem Fadenkreuz beobachtet, ob der Spiegel in seine frühere Lage zurückkehrt. Ist das nicht der Fall, so dreht man an den Stellschrauben, welche das Galvanometer tragen, bis der Magnet frei schwebt.

Sehr häufig findet man die Ursache feinerer Reibungshindernisse bei der Bewegung des Magneten in haardünnen Fäserchen, welche sich vom Kokonfaden abgelöst haben und

zwischen Magnet und Dämpfung gefallen sind. Um dies zu vermeiden müssen die Teile des Galvanometers mit einem Seidentuche, welches nicht fasert, abewischt werden.

6. Man stellt nun die Ebene der Drahtspulen in den magnetischen Meridian. Dies geschieht, indem man die Schraube, welche die Dämpfungsvorrichtung sammt den Spulenträgern an den Fuss des Galvanometers fixiert, lockert und die Spulenträger, so lange hinüberschiebt bis sie senkrecht zum magnetischen Meridian zu stehen kommen. Sobald dies geschehen ist, schraubt man die Spulen (Drahtwindungen) auf ihren Trägern solange hin und her, bis dieselben (am besten nach Masstab) genau gleich weit von den Magneten entfernt sind.

Nunmehr folgt die Untersuchung, ob die Galvanometerausschläge zu beiden Seiten des Nullpunktes (Mittelpunktes) der Skala gleich gross sind (ob das Galvanometer „symmetrisch“ ist).

Zu diesem Zwecke schaltet man eine passende konstante elektromotorische Kraft vor das Galvanometer, indem man gleichzeitig durch Anwendung eines Quecksilberkommutators (dessen Widerstand in beiden Lagen gleich ist!) dafür Sorge trägt, die Ausschläge kommutieren zu können.

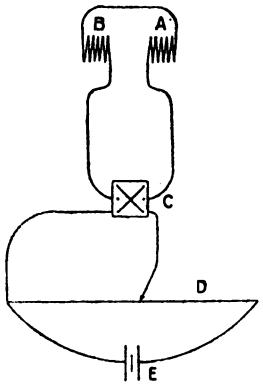


Fig. 58.

Die Schaltung ergiebt sich aus beistehendem Schema (Fig. 58). *AB* sind die beiden Galvanometerspulen. Dieselben werden in richtiger Weise hintereinandergeschaltet, so dass ihre magnetischen Wirkungen ungleichnamig sind. *C* ist die stromwendende Wippe. *E* ist die angewandte EMK, am besten ein kleiner Akkumulator. *D* ist ein Widerstand, über den die EMK kurz geschlossen ist und der den Zweck hat,

eine für das Galvanometer passende EMK in dasselbe abzuzweigen.

Man schaltet nun den Strom in das Galvanometer ein und beobachtet die Ausschläge nach rechts und links beim Umschlagen der Wippe. Sind dieselben gleich, so stehen die Spulen richtig, ist der Ausschlag auf der einen Seite grösser als auf der anderen, so dreht man an den Spulenträgern ein wenig und wiederholt den Versuch, so lange bis der Ausschlag auf beiden Seiten gleich ist. Zuweilen sind auch die beiden Spulen etwas ungleich, man schiebt dann die eine näher oder weiter gegen den Magneten auf dem Spulenträger hin und her.

Astasierung des Galvanometers.

8. Die Empfindlichkeit des Galvanometers hängt bei konstanter Lage der Spiralen (Spulenwindungen) von der richtenden Kraft des Erdmagnetismus ab. (Horizontalkomponente des Erdmagnetismus.) Man kann die Empfindlichkeit des Galvanometers dadurch erhöhen, dass man die Wirkung des Erdmagnetismus durch einen gegen denselben gerichteten Magneten abschwächt. (Astasierung des Galvanometers). Der Astasierungsmagnet wird an der Hülse für den Kokonfaden des Galvanometers befestigt und ist längs derselben verschiebbar. Zur Astasierung befestigt man den Magneten zunächst möglichst weit am oberen Teile der Hülse, so dass seine Richtung in den magnetischen Meridian kommt, und zwar sein Nordpol nach Norden gewandt ist. (Der magnetische Pol in der Nähe des geographischen Nordpoles enthält Südmagnetismus.)

Je weiter man nun den Astierungsmagnet parallel zu sich selbst nach unten zu gegen den Glockenmagnet verschiebt, desto empfindlicher wird das Galvanometer. (Bei allzu grosser Nähe kann die Wirkung des Astasierungsmagneten die Wirkung des Erdmagnetismus überwiegen, es tritt dann ein Umkehr-

punkt für die Ruhelage der Glockenmagneten ein, welcher vermieden werden muss.)

Man verschiebt nunmehr den Astasierungsmagnet solange auf der Kokonfadenhülse parallel zu sich selbst hin und her, bis die gewünschte Empfindlichkeit erreicht ist. Dieselbe wird dadurch gemessen, dass man die so erhaltenen Galvanometerausschläge mit denjenigen vergleicht, welche das Galvanometer bei Anwendung derselben EMK vorher ohne den Astasierungsmagneten angezeigt hat.

9. Nachdem der Astasierungsmagnet in die für die gewünschte Empfindlichkeit passende Höhe gebracht ist, wird das Galvanometer im allgemeinen wieder „unsymmetrisch" geworden sein. Dies rührt davon her, dass der Astasierungsmagnet nicht absolut genau im magnetischen Meridian steht, oder dass seine eigene magnetische Achse schief zu seiner Längsrichtung liegt. Man hat nun die Galvanometerausschläge abermals symmetrisch zu machen (vgl. 7), was dadurch geschieht, dass man den Astasierungsmagneten gegen die Richtung des magnetischen Meridians (um die Kokonhülse als Achse) dreht. Für die feinere Einstellung genügt es an dem Ende des Astasierungsmagneten mit einem nichtmagnetischen Gegenstand (Holzlineal oder dergl.) zu klopfen.

96. Bestimmung der Empfindlichkeit des Galvanometers in Ampèreskalenteilen.

Die Empfindlichkeit des Galvanometers ist gegeben durch den Ausdruck $\frac{\text{Stromstärke}}{\text{Skalenteile}}$, sie sollte gemessen werden als $\frac{\text{Ampère}}{\text{cm}}$ wird aber meistens in 0,1 $\frac{\text{Ampère}}{\text{cm}}$ d. h. in Millimeter ausgedrückt. Die so definierte Empfindlichkeit kann man die relative Empfindlichkeit des Galvanometers nennen, sie bezieht sich einerseits auf eine bestimmte Einstellung des Spulenabstandes von dem Magneten, auf einen bestimmten Grad

der Astasierung und auf die vorhandene willkürlich gewählte Entfernung des Fernrohres und der Skala von den Spiegel. Sie allein kommt für die Zwecke der praktischen Verwendung des Galvanometers in der Elektochemie in Betracht. Zwei Methoden, sie zu bestimmen, führen zum Ziele, je nachdem man von einer bekannten EMK oder von einer bekannten Stromstärke ausgeht.

In jedem Falle muss zur Bestimmung der Empfindlichkeit des Galvanometers dessen Widerstand bekannt sein. Die Messung des Galvanometerwiderstandes geschieht in der Wheatstoneschen Brücke.

Man schaltet eine bekannte EMK (siehe Fig. 58 Nr. 95) am besten einen kleinen Akkumulator, oder ein Trockenelement über einen Widerstandskasten w_1 w_2 kurz, zweigt einen passenden Strom durch das Galvanometer ab, durch Vergrösserung oder Verkleinerung des Widerstandes w_1 und liest den Ausschlag des Galvanometers im Fernrohr an der Skala ab.

Bezeichnet w der Widerstand des Galvanometers, so ist J die Stromstärke, welche durch das Galvanometer fliesst, gegeben durch

$$J = \frac{\varepsilon}{w + w_1}.$$

Anstatt einen Widerstandskasten anzuwenden, kann man auch statt w_1 und w_2 eine Wheatstonesche Brücke hierzu verwenden, und wenn man ferner annehmen darf, dass der Widerstand w_1 so klein gegen den Widerstand des Galvanometers w ist, dass er vernachlässigt werden darf, so ergiebt sich die Empfindlichkeit des Galvanometers durch folgende Überlegungen.

Die EMK unter dessen Einfluss das Galvanometer steht ε, ist gegeben durch

$$\varepsilon : E = w_1 : w_1 + w_2$$

hieraus ist

$$\varepsilon = E \frac{w_1}{w_1 + w_2}$$

Die Stromstärke im Galvanometer i ist dann:

$$i = \frac{\varepsilon}{w}$$

und da diese einem bestimmten Ausschlage in Skalenteilen entspricht a) so ist die

$$\text{Empfindlichkeit} = \frac{E}{w \,.\, a} \cdot \frac{w_1}{w_1 + w_2} \quad \text{oder} \quad \frac{E}{w \,.\, a} \cdot \frac{l_1}{l_1 + l_2}$$

wenn l_1 l_2 die Längen der Teile der Messbrücke bedeuten.

b) Man aicht die Empfindlichkeit mittelst eines Voltameters oder eines vorher geaichten Ampèremeters. Man schaltet (unter der Voraussetzung, dass der Widerstand des Galvanometers gross ist) das Galvanometer über einen passenden Widerstand (0.1, 0.01, 0.001 Ω), durch welche eine passende Stromstärke J geschickt wird, die mittels des Ampèremeters oder Knallgasvoltameters bestimmt wird. Ist der Widerstand, über welchen das Galvanometer geschaltet ist, w_1 so ist die Spannung an den Enden desselben

$$\varepsilon = J w_1.$$

Die durch das Galvanometer fliessende Stromstärke i ist gegeben durch

$$i = \frac{\varepsilon}{w} \quad \text{also} \quad i = \frac{J w_1}{w}$$

$$\text{und die Empfindlichkeit} = \frac{J w_1}{a \,.\, w}.$$

Wenn der Widerstand des Galvanometers nicht unendlich gross ist lautet die Formel

$$i = \frac{J \,.\, w_1}{a \,.\, (w + w_1)}.$$

97. Gebrauch des Galvanometers als Voltmeter.

Die wichtigste Anwendung, welche das Galvanometer in der Elektrochemie erleidet, ist, es als empfindliches Voltmeter zu benützen. Zu diesem Zwecke muss die Empfindlichkeit

des Galvanometers durch Vorschaltung eines passenden Widerstandes soweit herabgesetzt werden, dass sein Ausschlag bei Einschaltung von ca. 2 Volt Spannung etwa bis an das Ende der Skala geht. Ist die Empfindlichkeit des Galvanometers bekannt, so berechnet man sich den vorzuschaltenden Widerstand wie folgt:

Angenommen, es werde gewünscht, der Galvanometerausschlag betrage b Skalenteile bei Anwendung einer EMK von E Volt, so ist i_1, der Strom, welcher das Galvanometer bei dem Ausschlage b durchfliesst, gegeben durch den Ausdruck:

$$i_1 = \frac{E}{w + w_x}$$

wobei w_x den zu suchenden Vorschaltwiderstand bedeutet. Nun verhält sich

$$i_1 : i = b : a,$$

mithin ist $i_1 = \frac{i}{a} \cdot b$ und also

$$b = \frac{a}{i} \cdot \frac{E}{w + w_x},$$

hieraus folgt

$$w_x = \frac{\frac{a}{i} \cdot E - w\,b.}{b}$$

Hierbei kann das Glied $w\,b$ meist vernachlässigt werden.

Bei der praktischen Ausführung schaltet man Galvanometer, EMK und Widerstand hintereinander in denselben Stromkreis und reguliert den Widerstand so lange, bis der gewünschte Ausschlag des Galvanometers erzielt ist. In solchem Falle verhält sich das Galvanometer wie ein Voltmeter, weil, wenn der Widerstand der EMK gegen den Widerstand des Galvanometers und den Vorschaltwiderstand vernachlässigt werden kann, die Ausschläge des Galvanometers den eingeschaltenen elektromotorischen Kräften proportional sind:

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{a_1}{a_2} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}.$$

98. Der Ballastwiderstand.

Der für den Gebrauch des Galvanometers als Voltmeter vor ersteres geschaltete Widerstand führt den Namen Ballastwiderstand. Ist die Empfindlichkeit des Galvanometers nicht besonders gross, so wird der Ballastwiderstand ebenfalls nicht gross sein. Da es sich bei elektrochemischen Untersuchungen am Galvanometer meist um Messungen von höchstens 2—3 Volt handelt (in den meisten Fällen um geringere Spannungen), so wird das galvanometrische Voltmeter (Chemometer) um so genauer sein, je empfindlicher das Galvanometer ist, während mit einer gegebenen Empfindlichkeit sich nur entweder ein brauchbares oder ein unbrauchbares Voltmeter herstellen lässt.

Ballastwiderstände bis zu ca. 3 bis 4000 Ω lassen sich noch bequem selbst herstellen, indem man Drahtspulen aus sehr dünnen Manganindrähten wickelt und dieselben in der Wheatstoneschen Brücke abgleicht. Darüber hinaus wird die Sache für die Laboratoriumspraxis schwierig, weil die Drähte beim wickeln leicht zerreissen, und die Herstellung grösserer Widerstände zu viel Zeit in Anspruch nimmt. Die käuflichen Widerstände bis zu 10000 und 100000 Ω sind leider sehr teuer.

Sehr passende Ballastwiderstände, bis zu etwa 2000 Ω werden gegenwärtig von W. C. Heraeus in Hanau verfertigt.

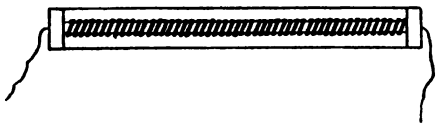


Fig. 59.

Dieselben bestehen (Fig. 59) aus einem Porzellanstabe, welcher mit einer schlechtleitenden Masse bestrichen ist, die auf das Porzellan eingebrannt wird. Behufs Herstellung des Kontaktes sind die Enden des Stabes mit Metallplatten und dünnen Metalldrähten zur Befestigung der Klemmen umwickelt.

99. Herstellung eines Graphitwiderstandes.

In den meisten Fällen sind für das galvanometrische Voltmeter (Chemometer) Ballastwiderstände von 10000, 100000, 1000000 ja 5000000 Ω erforderlich. Dieselben stellt man sich nach dem Vorschlage von Ostwald durch einen Bleistiftstrich auf einer mattierten Glasplatte dar.

Als die zweckmässigste Art der Herstellung eines Graphitwiderstandes hat sich im hiesigen Laboratorium schliesslich die folgende erwiesen.

Man schneidet eine Ebonitplatte von 1 cm Breite und 10 cm Länge, trocknet dieselbe längere Zeit an der Luft und wischt sie schliesslich mit einem seidenen Tuche blank. Nunmehr trägt man an den beiden Enden mit einem weichen Bleistift eine möglichst dicke Graphitschicht auf, welche den Zweck hat, den Kontakt für den Zuleitungsdraht zu vermitteln. Eine Klemmschraube mit Schlitz (vergl. Fig. 2, 5 Nr. 2) wird sorgfältigst mit Schmirgelpapier gereinigt, wobei besonders auf den geraden Teil des Schlitzes, welcher der Schraube gegenüber steht, geachtet werden muss. Nunmehr faltet man aus einem Staniolblatt ein rechteckiges Packet aus mehreren Lagen bestehend, zusammen, dessen Länge und Breite so gewählt ist, dass sie der Fläche des geraden Innenteiles des Schlitzes der Klemmschraube ungefähr entspricht. Man legt nun das Staniolblatt auf die Graphitschicht an dem Ende der Ebonitplatte und schiebt den Schlitz der Klemmschraube in der Art darüber, dass der gerade (von der Schraube nicht durchbohrte) Teil über das Staniolbatt kommt, die Schraube also die Ebonitplatte von unten fasst (vergl. Fig. 60). Hierbei ist darauf zu achten, dass die Ebonitplatte mit möglichster Kraft in die Klemme bis zum Punkte *a* hinein-

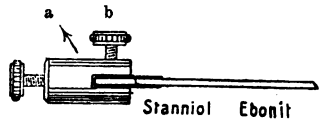


Fig. 60.

gedrückt werden soll, damit ein seitliches Vorschieben und eine Verdrehung der Klemmschraube (um die Schraube *b* als Achse) vermieden wird. Auf die Exaktheit des letzteren kommt es ganz besonders an, da durch eine Verschiebung der Klemmschraube der Graphit unter dem Staniolblatt ausgewischt wird und seinen Widerstand verändert. Sobald die Klemmschraube, deren Schlitz auf die Dicke der Ebonitplatte nicht fest aufzupassen braucht, richtig sitzt, zieht man die Schraube *b* so fest als nur irgend möglich, schliesslich mit einer Zange an. Hierdurch erklärt sich der Vorteil der Verwendung von Ebonit vor mattiertem Glase, weil letzteres hierbei springt. Dieselbe Arbeit unternimmt man am anderen Ende der Ebonitplatte. Das Aufstreichen des Graphits soll so geschehen, dass nach Aufsetzen der Klemme ein Teil des Graphits aus derselben hervorragt. Ferner vermeide man das Staniolblatt aus der Klemme allzuviel hervorragen zu lassen, da durch die leichte Biegsamkeit des Staniols der Graphit an dieser Stelle leicht ausgewischt wird, man lasse das Staniolblatt etwa 1—2 mm hervorragen.

Der so vorgerichtete Apparat wird nun mit der gewünschten elektromotorischen Kraft und dem Galvanometer in einen Stromkreis hinter einander geschaltet. Man verbindet nunmehr den unter den Klemmen hervorragenden Graphit an beiden Enden der Ebonitplatte durch einen kräftigen Bleistiftstrich. Das Galvanometer wird einen, dem Widerstande dieses Striches entsprechenden Ausschlag angeben. Nunmehr blase man einen kräftigen trockenen Luftstrom auf den Graphitstrich am besten aus einer Kompressionspumpe oder aus einem Kautschukballon (jedoch nicht aus dem Munde). Hierdurch wird aller blos lose aufliegende Graphitstaub abgeblasen, der Widerstand des Striches vermehrt sich meist beträchtlich. Ist der Galvanometerausschlag nunmehr ungenügend, so zeichnet man einen zweiten Strich neben den ersten, oder verbreitert den ersten, und bläst ihn abermals ab. Man wiederholt die Operation bis

der gewünschte Ausschlag erreicht ist. Wenn dies der Fall ist wird der Graphitwiderstand ausgeschaltet, um nun fixiert zu werden.

Zu diesem Zwecke schneidet man eine zweite Ebonitplatte von 1 cm Breite und solcher Länge, dass sie gerade zwischen beiden Klemmschrauben auf die Bleistiftzeichnung daraufgelegt werden kann. Dies geschieht, nachdem auch diese Platte sorgfältig getrocknet und abgewischt wurde. Nunmehr drückt man die obere Graphitplatte fest auf die untere (ohne eine seitliche Bewegung hervorzurufen) und umwickelt die beiden Platten fest mit einem wachsisolierten Kupferdraht, dessen Enden man fest zusammendreht. Endlich nimmt man (siehe Fig. 61) eine Glasröhre von ca. 1,2 cm lichter Weite und ca. 14—15 cm Länge, an beiden Seiten abgesprengt, befestigt an den Klemmen des Graphitwiderstandes zwei

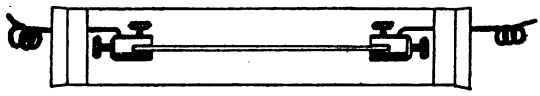


Fig. 61.

längere wachsumsponnene Kupferdrähte, schiebt den Graphitwiderstand in das Glasrohr und zieht über die herausragenden Kupferdrähte zwei vorher in geschmolzenem Paraffin ausgekochte Körke, in welche mittels einer Stricknadel ein Loch gebohrt wurde. Die Körke werden nun luftdicht in das Glasrohr eingepasst und überdies an ihrer Berührungsstelle mit dem Glasrande nochmals mit geschmolzenem Paraffin umgossen und abgedichtet. Die herausragenden Enden der Kupferdrähte werden dann mit Klemmschrauben mit den übrigen Leitungen verbunden. Nach Erfahrung halten sich derartig hergestellte Graphitwiderstände durch lange Zeit hindurch äusserst konstant.

100. Aichung des Galvanometers als Voltmeter.

Wenn das Galvanometer durch einen genügenden Ballastwiderstand in ein Voltmeter verwandelt ist, so können dessen Ausschläge, ausgedrückt in Ampère den elektromotorischen Kräften proportional gesetzt werden. Unter dem Vorbehalt der Korrekturen für das Tangentengesetz am Galvanometer und an der Skala sind diese den direkten Ablesungen an der Skala proportional. Zum Gebrauche der Skala unter solchen Umständen als Voltmeterskala ist es notwendig, dieselbe durch eine bekannte EMK zu aichen. Bei der Wahl dieser EMK muss man achthaben, auf die Grösse des Ballastwiderstandes.

1. Ist derselbe hinreichend gross, so können Normal-Elemente in Verwendung kommen, andernfalls ist dies nicht angängig, da der innere Widerstand dieser Elemente häufig sehr gross ist. (Vgl. die Bestimmung des inneren Widerstandes von Normalelementen.) Ein gewisser Spielraum besteht hier dadurch, dass die Normalelemente selbst von verschiedenen Dimensionen hergestellt werden können.

2. Wenn der Ballastwiderstand nicht genügend gross ist, muss die Aichung durch ein Element vor geringem innerem Widerstand vorgenommen werden. Hierzu dienen entweder die im Handel befindlichen Trockenelemente oder am besten kleine Akkumulatoren, deren EMK vorher auf irgend eine andere Weise (vgl. Bestimmung der EMK) festgestellt wurde.

3. Sollte die aichende EMK zu gross sein, so wird dieselbe über einen Widerstandskasten oder eine Messbrücke geschlossen und ein entsprechender Teil in das Galvanometer abgezweigt. Hierbei ist wiederum auf die Grösse des Ballastwiderstandes zu achten.

Zur Aichung des Galvanometers als Voltmeter schaltet man die bekannte EMK, den Ballastwiderstand, sowie das

Galvanometer (mit Kommutator) hintereinander liest den entstandenen Ausschlag, wenn er konstant geworden ist, ab und dividiert die Grösse der angewandten EMK in Volt durch den Ausschlag. Man erhält so die Angabe, wieviel Volt einem Skalenteil (cm oder mm) entspricht.

In den meisten Fällen kann man dann die Ausschläge den EMK proportional setzen. — (Vgl. übrigens Messung von EMK.)

101. Übung LIII. Herstellung eines Normal-Clark-Elementes.

(W. Jaeger und K. Kahle. W. A. 65 926.)

Wenn man auch auf das Silbervoltameter zurückgreifen muss, durch das die Einheit der Stromstärke und damit auch der Spannung gesetzlich definiert ist, so bieten die Normalelemente für die Praxis die grössten Vorteile, die Einheit der Spannung dauernd festzuhalten. Dieselben bieten eine Sicherheit von 0,0001.

Man verwendet hierzu am besten ein H-förmiges Gefäss (Fig. 62) in dessen beide geschlossene Schenkel je zwei Platindrähte eingeschmolzen sind. Auf dem Boden der beiden Schenkel befindet sich einerseits Zinkamalgam, andererseits Quecksilber. Das Zinkamalgam stellt man dar durch Vermischung von 9 Tl. *Hg.* mit 1 Tl. *Zn.* und füllt es noch warm in den einen Schenkel ein, beim Abkühlen erstarrt es. Das (sorgfältigst gereinigte) Quecksilber wird in den anderen Schenkel gefüllt.

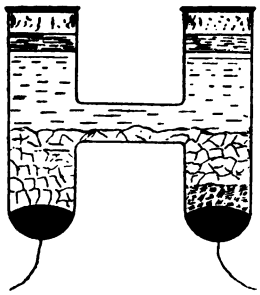


Fig. 62.

Man bereitet sich nun in einer Reibschale eine Mischung aus Merkurosulfat, Zinksulfat und etwas Quecksilber befeuchtet dieselbe mit gesättigter Zinksulfatlösung und verreibt sie zu

einem dicken Brei. Alles hierbei verwendete Zinksulfat muss absolut säurefrei sein, zu welchem Zwecke eine Probe mit Kongorot anzustellen ist. Ferner lasse man die Zinksulfatlösung einige Zeit über Zink stehen. Der Brei wird sorgfältig (ohne die Glaswände an den Seiten zu beschmutzen) über das Quecksilber geschichtet, was am besten durch einen Trichter durch dessen Spitze ein dünner Glasstab geführt wird, geschieht. Nun werden sowohl über das Zinkamalgam, als auch über den Quecksilberbrei feste Zinksulfatkrystalle geschichtet. Zum Schlusse wird das Ganze mit gesättigter Zinksulfatlösung übergossen, bis das Gefäss genügend voll ist.

Zum Verschlusse giesst man auf die Flüssigkeit geschmolzenes Paraffin, bringt darüber eine wohlpassende Korkscheibe, welche man bis in die Röhre hineindrückt, so dass der Glasrand übersteht. Nunmehr giesst man über den Kork geschmolzenes Harz, wodurch ein feuchtigkeitsdichter Verschluss erzielt wird.

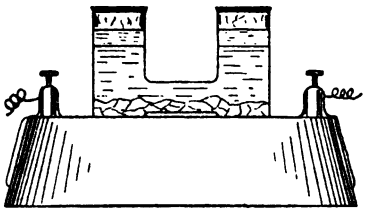


Fig. 63.

Das Clarkelement wird nach Fertigstellung auf einen grossen Korken montiert, in welchen zwei Klemmschrauben (mit Holzschraube) eingebohrt sind und die Platindrähte werden daran verlötet (Fig. 63).

Die EMK des Clarkelementes ist gegeben durch die Formel:

$$E_{\text{Clark}} = 1{,}4328 - 0{,}00119\,(t - 15) - 0{,}0000007\,(t - 15)^2$$

int. Volt.

102. Übung LIV. Herstellung eines Normal-Weston-Elementes.

(W. Jaeger und K. Kahle. W. A. 65. 926.)

Zu dem Clarkelement ist in neuerer Zeit, das Westonelement in der Ausführung der deutschen physikalisch-tech-

nischen Reichsanstalt als ebenso genau hinzugetreten. Dies Element hat vor dem Clarkelement den Vorteil eines geringeren Temperaturkoeffizienten voraus.

Die Elemente werden nach dem Schema

$$Cd \mid CdSO_4 \mid Hg_2SO_4 \mid Hg$$

zusammengesetzt. Man verwendet auch hierzu H-förmige Gefässe (siehe Clarkelement). Das Cadmiumamalgam besteht aus 1 Gew.-Tl. *Cd* auf 6 Gew.-Tl. *Hg* und ist bei 100° flüssig, bei gewöhnlicher Temperatur hingegen vollkommen fest. (Schmelzpunkt ca. 60°.) Das angewandte *Cd* muss völlig rein sein, insbesondere frei von *Zn*, das häufig darin vorkommt. Am besten verwendet man elektrolytisch hergestelltes Cadmium. Das Merkurosulfat Hg_2SO_4 wird mit Krystallen und einer konzentrierten Lösung von Cadmiumsulfat, sowie mit etwas Quecksilber zu einer zähflüssigen Paste verrieben. Man lasse die Cadmiumsulfatlösung einige Zeit über met. *Cd* stehen. Im übrigen wird das Element, wie das Clarkelement zusammengesetzt, nur dass man Cadmiumsulfatkrystalle anwendet.

Die elektromotorische Kraft des Elementes ist

$$E_{\text{Weston}} = 1{,}0186 - 0{,}000038\,(t - 20) = 0{,}00000065\,(t - 20)^2$$

Volt.

E. Cohen hat kürzlich[1]) nachgewiesen, dass das Cadmiumsulfat bei 15° seine Krystallform ändert, man soll deshalb beim Gebrauch des Westonelementes vorsichtig sein, um nicht falsche Resultate zu erhalten.

W. Jaeger und St. Lindeck[2]) bemerken, dass nach eingehenden Messungen der Reichsanstalt das Westonelement in der Nähe von + 10° am besten zu gebrauchen ist und hier die geringsten Abänderungen von obiger Formel vorhanden sind. Ferner empfiehlt es sich, bei Herstellung von Cadmium-Normalelementen etwas verdünnteres Amalgam als

[1]) Z. Elektrochem. IV. 543 und Z. phys. Chem. **34**. 621.
[2]) Z. f. phys. Chem. **35**. 98.

14,3 % zu verwenden, da bei Amalgamen von grösserer Konzentration schon bei Zimmertemperatur zeitliche Änderungen auftreten. Die von der Reichsanstalt neuerdings hergestellten Elemente enthalten deshalb 13 %iges Amalgam, während die Weston-Compagnie jetzt 12,7 %iges benutzt. Die Messungen von Cohen beziehen sich aber nur auf 14,3 %iges Amalgam. Nach den Erfahrungen der Reichsanstalt sind vorschriftsmässig zusammengesetzte und benutzte Cadmiumelemente als Spannungsnormale vorzüglich brauchbar. Eine ausführlichere Arbeit von Seiten der Reichsanstalt über die Umwandlungserscheinungen wird angekündigt.

103. Schätzung des inneren Widerstandes von Normalelementen.

Die genaue Kenntnis des inneren Widerstandes von Normalelementen ist für die meisten Zwecke nicht erforderlich, hingegen ist es für die meisten Verwendungen desselben wichtig, über die Grösse dieses Widerstandes orientiert zu sein.

Diese Orientierung lässt sich leicht dadurch erlangen, dass man zwei derartige Elemente von gleicher Grösse und gleicher Konstruktion (Qualität) gegeneinander schaltet und den Widerstand beider in der Wheatstoneschen Brückenkombination mittels Wechselstrom und Telephon bestimmt, wobei meist sehr gute Minima erhalten werden.

Die Hälfte des so gefundenen Widerstandes ist dann ungefähr der Widerstand je eines der beiden Elemente. Die so erhaltene Grössenordnung ist vollständig genügend zur Orientierung über den Gebrauch der Elemente zur Aichung von Galvanometern etc.

104. Übung LV. Bestimmung der EMK durch Vergleichung nach Fechner.

Man schaltet (Fig. 64) vor das Galvanometer G einen passenden Ballastwiderstand B, verbindet die Drähte des so

entstandenen Voltmeters mit dem Kommutator C und führt sie von da zur Wippe D. Dieselbe gestattet bei E_1 und E_2 die beiden zu vergleichenden EMK einzuschalten, von denen der eine bekannt sein muss, während der andere gemessen wird.

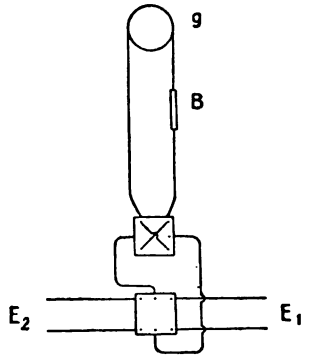


Fig. 64.

Man vergleicht die Ausschläge am Galvanometer durch Umlegen der Wippe D.

Der Widerstand beider EMK muss klein sein gegen den Ballastwiderstand, dann ist die Stromstärke i, welche beim Umlegen der Wippe nach E_1 durch das Galvanometer fliesst:

$$i_1 = \frac{E_1}{w}$$

wobei w den Widerstand des Ballastes (und des Galvanometers) bedeutet.

Ferner ist

$$i_2 = \frac{E_2}{w}$$

und daher

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{E_1}{E_2}$$

und weiter

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{a_1}{a_2}$$

wenn die Ausschläge a_1 und a_2 den Intensitäten proportional gesetzt werden.

Daher ist

$$E_2 = E_1 \frac{a_2}{a_1}$$

wodurch die unbekannte EMK durch die bekannte gemessen ist.

Diese Methode ist dann einwandfrei, wenn das Voltmetergesetz für das Galvanometer erfüllt ist, d. h. wenn

der Widerstand der EMK vernachlässigt werden kann. Ferner ist es Voraussetzung, dass die EMK der gemessenen Elemente sich nicht während der Messung — dadurch dass Strom denselben entnommen wird — ändert. Beide Bedingungen treffen umso genauer ein, je grösser der Ballastwiderstand ist, also je grösser die Empfindlichkeit des Galvanometers ist. Bei den Uppenborn-Galvanometern ist obige Methode nicht mehr exakt, so dass sich meist nur (bei Anwendung üblicher Versuchsapparate) etwa die $^1/_{10}$ Volt messen lassen.

Man versuche für einen bestimmten Fall rechnerisch darüber sich Rechenschaft abzulegen, wie gross etwa der entstehende Fehler ist.

105. Übung LVI. Bestimmung der EMK durch Addition und Subtraktion nach Fechner.

Man schaltet (Fig. 65) vor das Galvanometer einen Ballastwiderstand B (von der Grösse w) und den Kommutator C_1. Der Stromkreis führt dann über die EMK E_1 zu einem zweiten Kommutator C_2 und von da wieder an den ersten und zum Galvanometer. An den zweiten Kommutator ist die EMK E_2 geschaltet, welche mit E_1 verglichen werden soll. Die beiden Elemente E_1 und E_2 sind auf solche Weise stets hintereinander geschaltet jedoch, infolge des Kommutators C_2 in der Weise, dass ihre EMK einmal in gleichem Sinne, andermal in entgegengesetztem Sinne gerichtet sind. Bezeichnen w_1 und w_2 die Widerstände der Elemente, so ist im ersten Falle der entstehende Strom

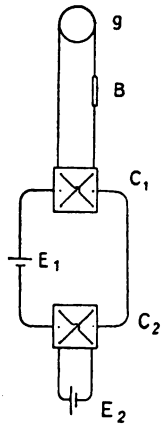


Fig. 65.

$$i_1 = \frac{E_1 + E_2}{w + w_1 + w_2}$$

im zweiten

$$i_2 = \frac{E_1 - E_2}{w + w_1 + w_2}$$

Hieraus ist

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{E_1 + E_2}{E_1 - E_2} = \frac{a_1}{a_2}$$

wenn a_1 und a_2 die proportionalen Skalenausschläge bedeuten. Man ersieht hieraus, dass bei dieser Methode die Widerstände der zu messenden EMK herausfallen, diese Methode ist daher unabhängig von den Widerstandsverhältnissen.

Durch Rechnung ergiebt sich

$$E_2 = E_1 \frac{a_1 - a_2}{a_1 + a_2}.$$

Diese Methode ist trotz der Annehmlichkeit, dass man von den inneren Widerständen der EMK unabhängig ist, trotzdem vielfach deshalb nicht fehlerfrei, weil die Elemente, deren EMK gemessen wird je nachdem sie in gleichem Sinne oder in entgegengesetztem geschaltet sind mit sehr verschieden starken Strömen belastet werden. Hierdurch ändern sich aber ihre EMK während der Messung. Aus diesem Grunde ist auch die Methode nur dann umso richtiger, je grösser der Ballastwiderstand ist, d. h. je empfindlicher das Galvanometer ist, abgesehen von den Spezialfällen, in denen die Elemente durch den Stromdurchgang nicht verschieden beeinflusst werden. Statt des Ballastwiderstandes kann auch der innere Widerstand der Elemente gross genommen werden, daher eignet sich diese Methode zur Messung von ausserordentlich kleinen Elementen oder solchen bei denen durch Heber etc. grosse innere Widerstände erzielt werden.

106. Der Gefällsdraht.

Für eine grosse Anzahl von elektrochemischen Untersuchungen und Methoden gebraucht man den Gefällsdraht.

Das Prinzip desselben ist folgendes: Man schliesst (Fig. 66) die elektromotorische Kraft E über einen ausgespannten Widerstandsdraht von einigen Ohm Widerstand. Hierdurch herrscht an den beiden Punkten A und B des Drahtes die Spannung E gleich der EMK des angewandten Elementes. Es werde ferner auf dem Drahte $A\,B$ der bewegliche Punkt C (Schleifkontakt) angenommen. Bezeichnet W den gesamten Widerstand zwischen A und B, w denjenigen zwischen A und C, und J die Stromstärke, welche durch den Draht fliesst, so ist nach dem Ohmschen Gesetze einerseits $J = \frac{E}{W}$, für die Punkte A und B; anderseits $J = \frac{\varepsilon}{w}$, wenn ε die Spannung zwischen A und C bedeutet. Folglich ist $\frac{\varepsilon}{w} = \frac{E}{W}$ oder

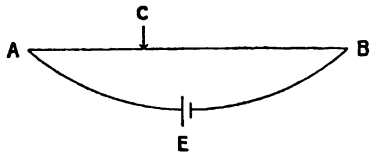


Fig. 66.

$$\frac{\varepsilon}{E} = \frac{w}{W}.$$

Nun ist nach den Gesetzen des Widerstandes

$$W = \varrho \cdot \frac{l}{q}$$

wenn ϱ den spezifischen Widerstand des Drahtmateriales, l dessen Länge, q dessen Querschnitt bedeutet. Wenn die Länge des Drahtes variabel ist, ϱ und q aber konstant, so können wir schreiben

$$W = \frac{\varrho}{q} \cdot l.$$

Der Faktor $\frac{\varrho}{q}$ heisst die „Homogenität des Gefällsdrahtes“ und wir entnehmen dieser Formel, dass der

Widerstand eines Drahtes, dessen Länge proportional ist, wenn die Homogenität des Drahtes überall gleich ist.

Demgemäss ist

$$\frac{e}{E} = \frac{l_1}{L},$$

d. h. es verhalten sich auf einem homogenen Drahte die Längen wie elektromotorische Kräfte. Demgemäss stellt uns ein homogener Gefällsdraht mit einem Schleifkontakt gleichsam eine elektromotorische Kraft von variabler Spannung (und variablem inneren Widerstande) dar. (Prinzip der Wheatstone schen Brücke.) Man verwendet den Gefällsdraht in der Elektrochemie bei allen jenen Vorgängen, bei denen eine Spannung in bestimmter Weise reguliert werden soll.

Für feinere Zwecke, insbesondere Messmethoden, kann man daher jede Art der Wheatstoneschen Brücke als Gefällsdraht verwenden und man hat bei dieser den Vorteil, dass die Längen bereits geaicht sind und direkt dem Verhältniss nach abgelesen werden können.

Für gröbere Zwecke spannt man sich einen beliebigen Gefällsdraht aus Manganindraht auf dem Laboratoriumstisch aus, indem man zwei Klemmen in genügender Entfernung von einander in denselben einschraubt. Über den Draht zieht man (als Schleifkontakt) eine Klemmschraube (Fig. 67), in deren zweites Loch der Kontaktdraht für die abzuzweigende EMK geschraubt wird.

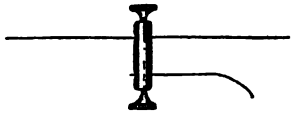


Fig. 67.

Sehr gut eignen sich als Gefällsdraht die jetzt im Handel zu habenden kreisförmigen Widerstände. Dieselben werden in tadelloser Ausführung von der Firma N. Veesenmeyer in Zürich geliefert.

Auf einer perforierten Porzellanscheibe (vergl. Fig. 68) ist der Kontakthebel montiert. Der Gefällsdraht ist zu einer Spirale aufgewunden, in der seitlichen Kerbe der Porzellan-

scheibe festgehalten. Er ist aus sehr starkem und steifem Draht hergestellt, so dass er keine Deformation während der Bewegungen des Kontakthebels erleidet. Sein Widerstand beträgt etwas über 1 Ω und er ist für Ströme bis zu 3—4 Ampère zu beanspruchen, so dass die Möglichkeit gegeben ist, auch beträchtlichere Spannungsabfälle zu erzielen. Diese hier beschriebenen kreisförmigen Widersände werden von der Firma nicht direkt als Gefällsdraht geliefert. Man verwandelt sich dieselben dadurch in einen solchen, dass man an dem einen Ende des Widerstandsdrahtes eine dritte Klemme befestigt, was vermöge eines dort angebrachten Messinglappens sich leicht bewerkstelligen lässt.

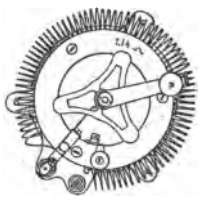


Fig. 68.

Wenn der Gefällsdraht, wie in den letzteren Fällen nicht durch Längenteilung geaicht ist, muss entweder das Längenverhältnis durch Einschaltung des Gefällsdrahtes in eine Wheatstonesche Brückenkombination bestimmt werden, oder man bestimmt direkt die abgezweigte EMK durch Anlegen eines Voltmeters (auch Galvanometers als Voltmeter) an die in Betracht kommenden Klemmen.

107. Übung LVII. Bestimmung der EMK nach dem Kompensationsverfahren mittels des Gefällsdrahtes.

Diese Methode beruht darauf, dass man das zu messende Element an einen Gefällsdraht so anlegt, dass dessen EMK gerade durch die EMK zwischen den Anlegestellen am Gefällsdraht kompensiert wird, indem man gleichzeitig dafür Sorge trägt, die EMK des zu messenden Elementes in entgegengesetztem Sinne an den Gefällsdraht anzulegen. Hieraus geht zugleich hervor, dass die zu messende EMK selbstverständlich kleiner sein muss, als die gesamte EMK des Gefällsdrahtes oder dass die

EMK des „Arbeitselementes", mit welchen der Gefallsdraht betrieben wird, unter allen Umständen grösser sein muss, als die zu messende EMK. Zur Ausführung der Methode schaltet man (Fig. 69) die zu messende EMK E und das Galvanometer G hintereinander, verbindet das eine Ende mit dem Ende des Gefällsdrahtes(Stromrichtung beachten!), das andere Ende mit dem beweglichen Teil desselben. Als Gefällsdraht verwendet man irgend eine Form der Wheatstoneschen Brücke, als Arbeitselement ein Trockenelement, Akkumulator oder dergl. Die Wheatstonesche Brücke muss natürlich einen solchen Widerstand haben, dass die hindurchgehende Stromstärke nicht zu gross wird, meist erhitzt sich der Draht und die Methode wird ungenau, da die Homogenität des Drahtes gestört wird. Nunmehr verschiebt man den beweglichen Kontakt solange hin und her bis das Galvanometer stromlos geworden ist, dann ist

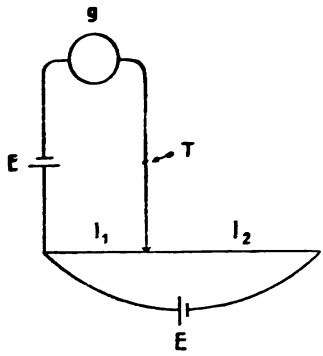


Fig. 69.

$$\varepsilon = E \cdot \frac{l_1}{l_1 + l_2}$$

wodurch ε gemessenen ist, wenn E bekannt ist.

Es ist zweckmässig bei Ausführung dieser Methode vor das Galvanometer (Fig. 69 bei T) einen sogen. „Taster" einzuschalten um den Strom immer nur während sehr kurzer Zeit durch das Instrument fliessen lassen zu können und so die zu vergleichenden Elemente nicht durch dauernde Stromentnahme zu belästigen (siehe Nr. 108).

108. Der Taster.

Für sehr viele Operationen am Galvanometer ist es zweckmässig, vor dasselbe einen sogenannten „Taster" einzu-

schalten. Ein Stromschlüssel, der es ermöglicht, den Strom nur für äusserst kurze Zeit zu schliessen. Hierdurch wird einesteils eine andauernde Stromentnahme aus den zu messenden EMK vermieden, anderseits wird das Instrument vor der Exposition mit allzu grossen Strömen geschützt, wodurch der Übelstand vermieden wird, dass der Ausschlagswinkel zu gross wird und das Lichtbild des Galvanometers aus der Skala herausfliegt. Die Konstruktion eines Tasters ist ungemein einfach und aus beistehender Fig. 70 unmittelbar ersichtlich. Man stellt sich denselben mittels einiger federnder Messing- oder Kupferlamellen, einiger Klemmschrauben und einem Holzbrettchen selbst her.

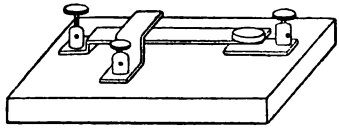


Fig. 70.

109. Kompensationsmethode von Poggendorff.

Die Kompensationsmethode nach Poggendorff beruht auf denselben Prinzipien, wie das Verfahren mittels des Gefällsdrahtes und unterscheidet sich von demselben nur durch grössere Exaktheit. Anstatt des Gefällsdrahtes verwendet man (Fig. 71) zwei gleich konstruierte und sorgfältig geaichte Widerstandskästen. Die Zweigleitung für die zu messende EMK E wird zwischen den beiden Widerstandskästen w_1 und w_2 abgezweigt. In dem einen Kasten werden zunächst sämtliche Widerstände eingeschaltet, während dieselben im anderen kurz geschlossen sind. An der ersteren Seite der Brücke wird das zu messende Element angelegt. Bei der Kompensation verfährt man nun in der Weise, dass man in dem einen Kasten

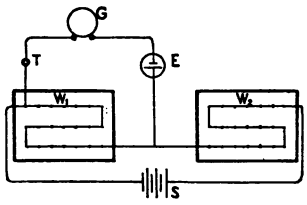


Fig. 71.

ebensoviel Widerstand ausschaltet, als in dem anderen eingeschaltet wird, bis das Galvanometer stromlos ist.

Man stelle bei empfindlichen galvanischen Kombinationen die Widerstandskästen von vorne herein möglichst genau nach dem Verhältnis

$$\frac{\varepsilon}{E} = \frac{w}{W}$$

ein, und kompensiere erst in der Nähe des stromlosen Zustandes. Auch hier ist wiederum der „Taster“ T einzuschalten.

110. Übung LIX. Die elektromotorische Kraft einer Metallfällung.

Das einfachste Beispiel ist das Danielelement.

$$Zu \mid Zu\,SO_4 \mid Cu\,SO_4 \mid Cu.$$

In diesem Elemente geht der Strom vom Zink zum Kupfer, es wird also Zink verbraucht, Zinksulfat gebildet, Kupfersulfat verbraucht und Kupfer ausgefällt. Dies entspricht der chemischen Reaktion

$$Zu + Cu\,SO_4 = Zu\,SO_4 + Cu.$$

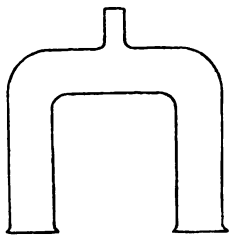


Fig. 72.

Für jede solche Metallfällung lässt sich eine entsprechende Kombination zusammenstellen.

Zur Ausführung des Versuches wählt man zwei mittelgrosse Bechergläser, bringt in das eine eine ungefähr normale Zinksulfat-Lösung, in das andere eine ebensolche Kupfersulfat-Lösung. Die beiden Bechergläser werden durch einen Heber von der Form (Fig. 72) verbunden.

Der Heber ist aus einem Rohr von ca. 1 cm lichter Weite umgebogen, wobei die unteren Ränder des Rohres ausgebogen werden. Ferner besitzt der Heber oben ein kleines Ansatzrohr, welches dazu dient, ihn füllen zu können. Über

die umgebogenen Ränder bindet man mit Bindfaden Pergamentpapier in feuchtem Zustande, wodurch zwei Diaphragmen entstehen. Der Heber wird hierauf mit ca. normaler $K_2 SO_4$ Lösung oder bestleitender $H_2 SO_4$ gefüllt und so in die beiden nebeneinander stehenden Bechergläser eingesetzt, dass jeder Schenkel in eines der beiden eintaucht. Ferner bringt man mittels eines Elektrodenhalters in das Zinksulfat eine (amalgamierte) Zinkelektrode, in das Kupfersulfat eine Kupferelektrode. Das Amalgamieren des *Zn* geschieht in der Weise, dass man es in einer flachen Porzellanschale mit metallischem Quecksilber, das sich unter verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure befindet, einreibt. Die beiden Pole des so zusammengestellten Danielelementes werden hierauf zur Messung der elektromotorischen Kraft nach irgend einer der besprochenen Methoden verwendet. Geschieht dieselbe z. B. durch direkten Ausschlag, so ist das Element in Fig. 64 an Stelle von E_2 zu schalten, während an Stelle von E_1 das Normalelement in Gestalt eines Normalclark, oder falls dies nicht angängig sein sollte, in Gestalt eines vorher geaichten Akkumulators tritt.

Nach einiger Zeit wird die EMK der Kette konstant geworden sein, sie wird abgelesen und berechnet.

Nunmehr fügt man in die $Cu\,SO_4$ Lösung ein Stückchen festes (ganz reines!) Cyankalium und rührt mit einem Glasstabe um. Während dieser Operation wird man bemerken, wie die EMK der untersuchten Kombination in dem Maasse abfällt, als sich das Cyankalium in der Flüssigkeit auflöst, und als diese entfärbt wird. Sie nimmt schliesslich den Wert null an und wird (durch eventuell erneute Zusätze von *KCN*) schliesslich negativ, d. h. sie erhebt sich wieder, aber unter Umkehr der Stromrichtung.

In dem Elemente

$$Zn \mid Zn\,SO_4 \mid \begin{matrix} K_2(CN)_4\,Cu \\ K_2\,SO_4 \end{matrix} \mid Cu$$

welches durch den Zusatz von *KCN* entstanden ist, wird

umgekehrt Zink durch Kupfer gefällt. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in dem Verhältnis der Konzentration der Zinkionen und der Kupferionen. Man überlege sich diesen Vorgang nach der osmotischen Theorie der galvanischen Stromerzeugung von W. Nernst und berechne aus den beiden erhaltenen konstanten Werten der EMK der beiden Kombinationen nach der Formel von Nernst die Konzentration der Kupferionen in der Kupfercyankaliumlösung.

111. Übung LX. Messung einiger Voltakombinationen.

Bunsenelement. Zwei Bechergläser werden durch einen Heber verbunden. In das erste taucht eine amalgamierte Zinkelektrode, und man beschickt es mit durch Schwefelsäure angesäuertem Zinksulfat. In den Heber kommt bestleitende Schwefelsäure. Das andere Becherglas wird mit absolut reiner mässig konzentrierter Salpetersäure gefüllt und als Elektrode ein Kohlenstift verwendet. Man bestimme die EMK dieses Elementes. Hierauf füge man zu der Salpetersäure einige Körnchen festes Kaliumnitrit und beobachte abermals die EMK.

Smeeelement und Groveelement. Das Smeeelement besteht aus der Kombination: Zink in, mit Schwefelsäure angesäuerter Salpetersäure, und Platin in verdünnter Schwefelsäure. Man stelle sich das Element mittels der Bechergläser und dem Heber zusammen und messe dessen EMK. Hierauf füge man zur Schwefelsäure der Kathode einige cm^3 konzentrierte Salpetersäure, wodurch das Groveelement entsteht und messe die EMK abermals.

Brom-Zink-Element. Man füge zu dem ursprünglichen Smeeelement anstatt Salpetersäure einige Tropfen flüssiges Brom und beobachte die Änderung der EMK.

Bei den vorstehenden Versuchen wolle man sich Rechen-

schaft über die Wirkung der Depolarisatoren ablegen, durch Aufstellung der an der Kathode sich abspielenden chemischen Umsetzungen.

112. Übung LXI. Messung einer Konzentrations-Kette.

Man bringt auf den Boden zweier Bechergläser von ca. 150 cm^3 Inhalt je einen Silberstreifen, an welchen ein Silberdraht angenietet ist, so dass der Streifen (oder das Silberblech) horizontal auf den Boden zu liegen kommt, während der Draht senkrecht am Rande des Glases hinaufgeht, und über demselben in dem Elektrodenhalter befestigt werden kann. Die beiden Gläser werden nebeneinander gestellt und mit je 50 cm^3 genau normaler gegen eine normale HCl eingestellte Ag_2NO_3-Lösung gefüllt. Letztere soll ein wenig mit HNO_3 angesäuert sein. In den Heber füllt man eine Lösung von ca. $^1/_1$ KNO_3, die ebenfalls mit etwas HNO_3 angesäuert sein kann. Man verbindet nun die Enden des so erhaltenen Systemes

$$Ag \mid AgNO_3 \mid AgNO_3 \mid Ag$$

mit dem Galvanometer und misst (am besten durch direkten Ausschlag) dessen EMK. Sie wird null oder nahezu gleich null sein. Sollte letzteres der Fall sein, so wartet man eine Weile, oder schliesst die Enden des Systemes vorübergehend kurz durch Berührung beider Pole mit einem Kupferdraht, wodurch eventuell vorhandene kleine Potentialdifferenzen verschwinden. Nun pipettiert man mittels einer genauen 10 cm^3 Pipette von der einen Silbernitratlösung heraus und ersetzt das herausgenommene Volum durch destilliertes Wasser Gleichzeitig beobachtet man das Galvanometer, eine konstante EMK wird sich einstellen und es wird dieselbe gemessen. Man wiederholt nun diese Operation mehrmals und beobachtet jedesmal die dabei entstehende EMK. Nachdem das Versuchsprotokoll aufgenommen ist, berechne man theoretisch die Werte der so entstandenen Konzentrationsketten.

2. Von der ursprünglichen Kombination ausgehend, oder von der zuletzt gebliebenen, wenn noch genügende Mengen *Ag* in Lösung sind, fälle man in dem einen Becherglas die Silbernitratlösung mit einer Lösung von $^1/_1$ *KCl* und beobachte die entstehende EMK. Man berechne aus dieser die Löslichkeit von *AgCl* in *KCl*.

3. Man lässt nunmehr den Niederschlag von *AgCl* im Becherglase absitzen und pipettiert den grössten Teil der überstehenden Flüssigkeit ab, wobei man beobachtet, ob sich der Galvanometerausschlag ändert. Nunmehr fügt man zu dem geringen Rest der Lösung und dem Niederschlage von *AgCl* eine konzentrierte Lösung von Bromkalium, indem man gleichzeitig mit einem Glasstabe den Niederschlag kräftig aufrüttelt. Hierbei beobachtet man wieder den Galvanometerauschlag, misst und notiert denselben. Man lässt hierauf den Niederschlag abermals absitzen (pipettiert eventuell einiges der Lösung ab) und übergiesst ihn mit einer konzentrierten Lösung von *KJ*, wobei man abermals den Ausschlag des Galvanometers misst. Endlich fügt man einige Stücke festes (reines) Cyankali hinzu, wodurch der Niederschlag in Lösung geht, und wobei man wieder den Ausschlag des Galvanometers bestimmt.

Man berechne aus diesen Versuchen die Löslichkeit des Bromsilbers, Jodsilbers, sowie endlich die *Ag*-Ionenkonzentration in der $Ag(CN)_2K$-Lösung.

Die Resultate, die man auf diese Weise erhält, sind natürlich keine absolut exakten, doch bieten sie eine anschauliche Orientierung über das um was es sich bei diesen Erscheinungen handelt.

113. Übung LXII. Fällung einiger Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe.

1. Man stellt sich die Kette $Cu \mid CuSO_4 \mid CuSO_4 \mid Cu$ her, indem man beide Bechergläser mit einer mit *HCl* an-

gesäuerten Lösung von $CuSO_4$ (wie bei der chemischen Analyse) versetzt. In den Heber bringt man verdünnte H_2SO_4. Die Kette wird unter den Abzug gestellt und von da wird eine Drahtleitung zum Galvanometer gelegt. In das eine Becherglas taucht das übliche Schwefelwasserstoffeinleitungsrohr ein. Nachdem man sich, wie gewöhnlich überzeugt hat, dass die ursprüngliche Kette keine EMK besitzt, beginnt man mit der Einleitung des H_2S in langsamerem Tempo als bei der Analyse. Gleichzeitig beobachtet man das Steigen des Galvanometers. Wenn das Galvanometer konstant geworden ist, ist das Becherglas mit H_2S gesättigt und das Cu gefällt. Während der Operation entnehme man mittels einer kleinen Pipette Proben dem Becherglas, filtriere die Flüssigkeit ab und überzeuge sich, dass das Filtrat mit H_2S noch einen Niederschlag giebt, während dies am Schlusse nicht mehr der Fall ist. Nunmehr leite man in das zweite Becherglas ebenfalls H_2S, wodurch, wenn die Fällung beendet ist, das Galvanometer in die ursprüngliche Ruhelage zurückkehrt.

Aus dem konstanten Ausschlage kann man die Löslichkeit des Schwefelkupfers abschätzen.

2. Denselben Versuch kann man mit dem Troge $Sn \mid SnCl_2 \mid SnCl_2 \mid Sn$ durchführen. Jedoch mit folgendem Unterschiede. Man fügt, nachdem sich das Schwefelzinn ausgeschieden hat, Ammoniumpolysulfid zu der Lösung. Nun beobachte man abermals hierbei den Gang des Galvanometers und versuche sich Rechenschaft über denselben abzulegen.

114. Übung LXIII. Oxydations- und Reduktionsketten.

In die beiden Bechergläser werden Platinelektroden getaucht. Ferner bringt man eine schwach angesäuerte Lösung von $SnCl_2$ (112 : 1000) in das eine Becherglas, in das andere eine normale Kochsalzlösung, der Heber wird mit Kochsalzlösung gefüllt. Das Galvanometer befindet sich hierbei in

Ruhe. Sobald man in die Kochsalzlösung einige Tropfen Chlorwasser (oder Bromwasser) bringt, erhält man einen konstanten Ausschlag, der gemessen wird. Man beachte hierbei die Stromrichtung und lege sich Rechenschaft von derselben ab. Es lassen sich auf diese Weise die verschiedenen Oxydations- und Reduktionsmittel gegenseitig elektromotorisch wirksam machen. Man versuche eine Oxydations- und Reduktionskette nach irgend einem bekannten chemischen Vorgang zusammen zu stellen.

115. Die Normalelektrode von Ostwald.

Die Normalelektrode von Ostwald dient dazu, das Einzelpotential einer Elektrode zu bestimmen. Die Herstellung eines solchen wird von Ostwald (Hand- und Hilfsbuch) folgendermassen angegeben.

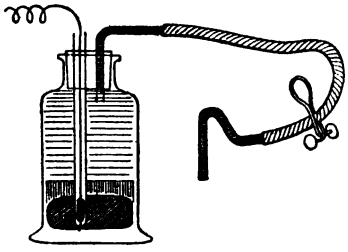


Fig. 73.

In eine weitmündige Flasche (Fig. 73) wird auf den Boden reines Quecksilber gegossen; darüber kommt etwas Kalomel und eine normale Kaliumchloridlösung. Auf das vollständig gefüllte Glas wird ein Gummistopfen gesetzt, welcher zwei Röhren trägt. Die eine gerade Röhre ist am Ende mit einem eingeschmolzenen kurzen Platindraht versehen; giesst man einen Tropfen Quecksilber hinein, so ist ein in die Röhre gesteckter Leitungsdraht dadurch mit dem Quecksilber im Glas verbunden, ohne dass dieser einer Verunreinigung ausgesetzt ist. Die zweite rechtwinkelig gebogene Röhre trägt einen Gummischlauch von etwa 10 cm Länge, der am Ende mit einem hakenförmig umgebogenen Stück Glasrohr versehen ist; alles ist mit der Kaliumchloridlösung angefüllt.

Man setzt durch das Hakenrohr diese Elektrode mit dem zu untersuchenden Elektrolyten, und durch die gerade Glasröhre mit dem Elektrometer in Verbindung. Der Quetschhahn dient, um beim Nichtgebrauch der Elektrode die Verdunstung und die Verunreinigung des Inhaltes durch Diffusion zu verhindern. Der Potentialunterschied zwischen dem Quecksilber und dem Kaliumchlorid ist nach dem, was man zur Zeit darüber weiss, gleich 0,560 V., derart, dass das Quecksilber positiv, das Kaliumchlorid negativ ist.

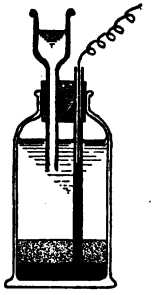


Fig. 74.

Für sehr viele Zwecke ist es bequemer, die Elektrode in der Art auszuführen, dass man anstatt den Gummischlauch anzuwenden, durch den Stopfen ein Glasrohr schiebt, an das oben ein weiteres (ca. 1 cm innere Weite) Glasrohr angeschmolzen ist (Fig. 74).

Zur Verbindung der Normalelektrode mit dem zu untersuchenden Elektrolyten verwendet man Heberchen von folgender Konstruktion. Ein Glasrohr von ca. 0,5 cm Durchmesser (Fig. 75) wird zweimal rechtwinckelig umgebogen und die Ränder der Enden ausgeweitet. Ferner wird in der Mitte des geraden Teiles ein kleines Ansatzrohr aus demselben Glase angeschmolzen. Hierauf bindet man nasses Pergamentpapier an die Enden des Hebers und befestigt dasselbe mit Bindfaden über den ausgebogenen Rändern, indem man den Bindfaden sorgfältig und in regelmässigen Windungen etwa bis auf 0,5 cm über die Ränder herumschlingt und schliesslich die Enden verbindet. Nunmehr schneidet man mit der Schere das überschüssige Pergamentpapier über den Bindfadenwindungen ab. Man lässt den so vorbereiteten Heber trocknen und paraffiniert hierauf den Bindfaden und das über denselben befindliche Pergamentpapier sorgfältig mit geschmolzenem Paraffin mittels eines in

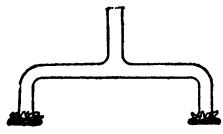


Fig. 75.

eine Spitze ausgezogenen Glasrohres, wobei man darauf achtet, die den Heber abschliessenden Membranen vor dem Paraffin zu bewahren.

Das T-Stück am Heber dient dazu, denselben mittels einer Kapillarpipette zu füllen. Nachdem dies geschehen ist, wird auf das Röhrchen ein Gummischlauch, der mit einem abgesprengten Glasstabstückchen einseitig verschlossen ist, aufgesetzt. Beim Gebrauch wird der eine Schenkel des Heberchens in die weite Ansatzröhre der Normalelektrode eingesetzt, und kommt mit dem anderen in den zu untersuchenden Elektrolyten. Die Normalelektrode wird nach dem Herausnehmen des Hebers aufbewahrt, indem man das erweiterte Ansatzrohr mit einem Kork oder Kautschukstopfen fest verschliesst. Diese Form der Normalelektrode bewährt sich bei längerem Gebrauch sehr gut.

Eine Untersuchung von Coggeshall (Z. phys. Chem. 17. 62 (1895)) ergab, dass die schon von Helmholtz beobachtete Empfindlichkeit solcher Elektroden gegen Erschütterung die Genauigkeit etwas einschränkt. Die Ursache dieser Unregelmässigkeiten wurde von Th. W. Richards (Z. phys. Chem. **24**. 46 (1897)) in der Zersetzung gefunden, welche das Kalomel durch gelöste Alkalichloride erleidet und die zu einer Spaltung in Quecksilberchlorid (bezw. dessen Komplexverbindung) und Quecksilber führt.

In neuerer Zeit ist man daher davon abgekommen, in den Normalelektroden normale Kaliumchloridlösungen zu verwenden, da sich gezeigt hat, dass die Konstanz derselben darunter leidet. Man füllt die Normalelektroden gegenwärtig mit $^1/_{10}$ *KCl*-Lösung. Die so erhaltenen Elektroden führen den Namen Dezinormalelektroden. Ihre EMK ist — 0,62 Volt (— 0,616 Volt). Der Temperaturkoeffizient der Elektrode beträgt 0,0007 $^{\text{Volt}}/_{\text{Grad}}$. Der Druckkoeffizient ist so klein, dass er nicht berücksichtigt zu werden braucht. Die Wahl von *K Cl* als Elektrolyten beruht darauf, dass die Wanderungsgeschwindigkeit der beiden Ionen $\overset{+}{K}$ und $\overset{-}{Cl}$ nur sehr wenig

von einander verschieden sind, daher bildet dieser Körper mit anderen so gut wie fast gar keine Flüssigkeitsketten.

Für gewisse Zwecke ist es notwendig, sich spezielle Normalelektroden herzustellen, die für bestimmte Fälle geeigneter sind. So eignet sich z. B. zur Akkumulatorenuntersuchung die Elektrode

$$Hg \mid Hg_2SO_4 \mid H_2SO_4$$

besser als die KCl Elektrode.

Ebenso kann man verschiedene Konzentration an KCl anwenden etc.

116. Aichung von Normalelektroden gegeneinander.

Um eine unbekannte Normalelektrode zu aichen, oder zwei gleich hergestellte mit einander zu vergleichen, verbindet man dieselben gegeneinander geschaltet durch den Heber und misst die EMK des so enstandenen Elementes nach einer sehr empfindlichen Methode (am besten durch Kompensation nach Poggendorff). Man berechnet hierauf das Potential der unbekannten oder zu vergleichenden Elektrode unter Berücksichtigung der Stromrichtung und des Potentiales der gegebenen Elektrode, sowie, soweit dies möglich, ist unter Berücksichtigung der an der Berührungsstelle beider Elektroden sich ausbildenden Flüssigkeitskette (vergl. zu dieser Berechnung „Regeln zur Bestimmung von Einzelpotentialen").

117. Schätzung des Widerstandes von Normalelektroden.

Für sehr viele Zwecke ist es wertvoll, die Grössenordnung des inneren Widerstandes der Normalelektrode zu kennen. Zu diesem Zwecke schaltet man zwei genau gleich grosse und auch in Aufbau, Konzentration etc. gleiche Normalelektroden gegen einander und setzt das so erhaltene System in die Wheatstonesche Brückenkombination und

bestimmt den Widerstand mittels Wechselstrom und Telephon. Der Widerstand der Normalelektrode kann dann als die Hälfte des so erhaltenen Widerstandes angenommen werden.

118. Bestimmung der Stromrichtung im Galvanometerstromkreise.

Für sehr viele Zwecke der Messung ist es zweckmässig und wichtig, die Stromrichtung, des das Galvanometer durchfliessenden Stromes exakt angeben zu können. Es lässt sich dies auf die mannigfaltigste Weise durch Überlegungen aller Art in jedem Einzelfalle erreichen. Andererseits macht man aber die Erfahrung, dass selbst Geübtere, insbesondere, wenn komplizierte Schaltungen vorliegen, durch welche ein einfaches Übersehen der Sachlage erschwert wird, sich vielfach irren können, und es entsteht ein oft zeitraubendes Nachdenken, bei welchem z. B. die Stellungen der Kommutatoren oft verwirrend wirken. Im hiesigen Laboratorium hat sich, um dies zu vermeiden, folgende einfache Regel ausgebildet, seit deren Anwendung erfahrungsgemäss keine Irrtümer vorkommen.

1. Die Stromrichtung wird **ausnahmslos in der Stromschleife zwischen Galvanometer und Kommutator fixiert**, u. zw. unmittelbar an einem der von diesem zum Galvanometer führenden Drähten.

2. Man schaltet an die beiden anderen Klemmen des Kommutators eine EMK, deren Stromrichtung gegeben ist.

3. Unter Stromrichtung wird die Richtung des positiven Stromes verstanden

4. Als Einheit der Richtung der Galvanometerbewegung gilt **ausnahmslos** der Ausschlag des Instrumentes gegen die **grösser** werdenden Zahlen der Skala.

5. Man stellt den Kommutator durch Probieren in eine solche Lage, dass das Galvanometer durch die bekannte EMK auf die „grossen Zahlen ausschlägt.“

6. Nunmehr fixiert man die Stromrichtung unter Zugrundelegung der Stromrichtung im Element in der Weise, dass man an einem der beiden Drähte, welche vom Kommutator zum Galvanometer führen, eine Etiquette anklebt, auf welcher die Stromrichtung durch einen Pfeil abgebildet wird.

7. Zur Aufsuchung der Stromrichtung in einem unbekannten System wird der Kommutator vor dem Galvanometer so lange kommutiert, bis das Galvanometer nach den grossen Zahlen ausschlägt. Dann verfolgt man die Stromrichtung vom markierten Pfeil rückwärts durch die Leitung bis zu dem zu bestimmenden Elemente.

Diese Regeln haben sich bei vielfachem Gebrauche auch bei komplizierten Schaltungen bewährt.

119. Regeln zur Bestimmung von Einzelpotentialen mittels der Normalelektrode.

Bei der Bestimmung von Einzelpotentialen hat man den Wert der Normalelektrode in Rechnung zu ziehen. Derselbe muss manchmal zu der gemessenen EMK addiert werden, manchmal subtrahiert werden. Hier die richtige Wahl zu treffen, macht, wie Le Blanc in seinem Lehrbuche ganz richtig bemerkte, insbesondere dem Anfänger Schwierigkeiten.

Folgende im hiesigen Laboratorium aufgestellte Regeln beheben diese Schwierigkeiten mit äusserster Leichtigkeit und sind durch vieljährige Praxis als übersichtlich bewährt, so dass Irrtümer so gut wie ausgeschlossen sind.

1. Man versteht unter Anode (auch bei stromliefernden Kombinationen) stets denjenigen Pol, bei welchem der positive Strom in den Trog hineinfliesst.

2. Man bestimmt bei Messung der Kombination: Normalelektrode | zu bestimmendes Einzelpotential die (positive) Stromrichtung. (Vergl. Nr. 118).

3. Man schreibt die Formel der gemessenen Kombination in der Art auf, dass die Anode voransteht.

4. Man rechnet nunmehr das gewünschte Einzelpotential nach der Formel

$$+E = \pi_A + \pi_K$$

Es bezeichnet hier E die gemessene EMK der Kombination π_A das Potential der Anode, π_K das Potential der Kathode.

Bei dieser Rechnung wird der unbekannte Potentialsprung (je nachdem π_A oder π_K) $= x$ gesetzt und die Hilfselektrode ist stets mit ihrem negativen Vorzeichen in obigem algebraischen Ausdruck einzusetzen.

Beispiele. 1. In der Kombination

Zink | Zinksulfat | Normalelektrode

geht der Strom (im Element) vom Zink zum Quecksilber. Zink ist also Anode und man schreibt

$$\underset{\pi_A}{Zn \mid Zn\,SO_4} \mid \underset{\pi_K}{KCl \mid Hg\,Cl \mid Hg} = 1{,}08$$

Wir erhalten also die Gleichung

$$x - (-0{,}56) = 1{,}08$$

Hieraus folgt $x = +0{,}52$ Volt.

2. In der Kombination

Kupfer | Kupfersulfat $^1/_1$ | Normalelektrode

fliesst der Strom (im Element) vom Quecksilber zum Kupfer das Element zeigt eine EMK von 0,025 Volt.

Wir schreiben demnach, da Hg Anode ist

$$\underset{\pi_A}{Hg \mid Hg\,Cl} \mid \underset{\pi_K}{K\,Cl \mid Cu\,SO_4} \mid Cu = 0{,}025$$

und erhalten die Gleichung

$$(-0{,}56) - x = 0{,}025.$$

Hieraus folgt

$$x = -0{,}595 \text{ Volt.}$$

3. In der Kette platiniertes Platin, umgeben von Sauerstoff unter Atmosphärendruck — $^1/_1$ n. Schwefelsäure — Normalelektrode fliesst der Strom (im Element) vom Queck-

silber zum Sauerstoff, die Kombination besitzt eine EMK von 0,75 Volt. Hier ist also *Hg* Anode und wir schreiben:

$$Hg \mid Hg\,Cl \mid K\,Cl \mid H_2\,SO_4 \mid O_2 \mid Pt = 0{,}75$$
$$\pi_A \qquad\qquad \pi_K$$

und erhalten die Gleichung

$$(-0{,}56) - x = 0{,}75$$

woraus folgt

$$x = -1{,}31 \text{ Volt.}$$

4. In der Kette platiniertes Platin, umgeben von Wasserstoff unter Atmosphärendruck — $^1/_1$ n. Schwefelsäure — Normalelektrode fliesst der Strom (im Element) vom Wasserstoff zum Quecksilber. Die Kette hat die EMK von ca. 0,32 Volt. Wasserstoff ist Anode und wir schreiben

$$Pl \mid H_2 \mid H_2\,SO_4 \mid K\,Cl \mid Hg\,Cl \mid Hg = 0{,}33$$
$$\pi_A \qquad\qquad\qquad \pi_K$$

und erhalten die Gleichung

$$x - (-0{,}56) = 0{,}33$$

woraus folgt

$$x = -0{,}23.$$

120. Über die Wahl des Vorzeichens von Einzelpotentialen.

Diese Wahl wird in verschiedenen Lehrbüchern verschieden angegeben. In diesem Übungsbuche wird konsequent der Anschauung gefolgt, welche Le Blanc in der ersten Auflage seines Lehrbuches der Elektrochemie durchgeführt hat. Hiernach bedeutet das Vorzeichen vor einem Einzelpotential die Ladung (positive oder negative), welche dem Elektrolyten durch den an der Elektrode befindlichen Stoff erteilt wird.

Es bezeichnet also $Hg \mid Hg\,Cl \mid K\,Cl = -0{,}56$, dass, das $K\,Cl$ negativ, das *Hg* hingegen positiv geladen ist. Ebenso bezeichnet $Pt \mid O_2 \mid H_2\,SO_4 = -1{,}33$, dass die Schwefelsäure negativ, das Platin mithin positiv geladen

wird. Ferner bedeutet $Zn \mid Zn\,SO_4 = +\,0{,}52$ Volt, dass das Sulfat positiv sich ladet, während das Zink hierbei negativ wird.

In der zweiten Auflage seines Lehrbuches ist Le Blanc von dieser Bezeichnungsweise abgewichen, er setzt jetzt (wie dies auch Haber in seinem Lehrbuche befolgt hat) die Normalelektrode $= O$, wodurch z. B. der Wert für

$$Pt \mid O_2 \mid H_2\,SO_4 = +\,1{,}33 \text{ Volt}$$

wird, indem er gleichzeitig betont, dass seine von ihm früher befolgte Bezeichnungsweise zu Unzuträglichkeiten führe. Daher sei es hier nochmals betont (vergl. Nr. 119), dass diese Unzuträglichkeiten niemals eintreten, sobald man an der Formel festhält:

$$E = \pi_A - \pi_K.$$

Diese Formel entspricht völlig den Grundanschauungen, welche wir von der Elektrizitätleitung besitzen, und an denen die Spannungsbegriffe entwickelt werden. Man stellt sich hierbei vor, dass der positive Strom **stets und nur** in der Richtung vom höheren Potential, zum niedrigen fliesst. Ist also z. B. in einem Drahte an dem Punkte π_1 das höhere Potential, an dem Punkte π_2 das niedrigere, so wird die (positive) Elektrizität von π_1 nach π_2 fliessen, der Spannungsabfall E ist gegeben durch die Gleichung $E = \pi_1 - \pi_2$ und demnach auch durch obige Gleichung, weil nach der Definition der Anode jetzt $\pi_1 = \pi_A =$ Anode ist.

Eine scheinbare Unzuträglichkeit entsteht z. B. bei der Annahme $Pt \mid Cl_2 \mid K\,Cl = -\,1{,}66$ anstatt wie Le Blanc und Haber setzen $+\,1{,}66$ Volt nur dadurch, dass man nach Nernst z. B. die Kette.

$$Zn \mid Zn\,Cl \mid KCl \mid Cl_2 \mid Pt$$

nach der Formel

$$\varepsilon = \frac{RT}{2} ln \frac{P_{zn}}{p_{zn}} + RT ln \frac{P_{Cl}}{p_{Cl}} \text{ berechnet.}$$

Ferner berechnen wir das Element

$$Zn \mid Zn\,SO_4 \mid Cu\,SO_4 \mid Cu$$

nach der Gleichung

$$\varepsilon = \frac{RT}{2} ln \frac{P_{zn}}{p_{zn}} - \frac{RT}{2} ln \frac{P_{Cl}}{p_{Cl}}$$

Diesen beiden Berechnungen liegt die Idee zu grunde, dass eine Arbeit, welche geleistet wird, als positiv gerechnet werden muss, hingegen eine Arbeit, welche aufgewendet wird, als negativ. Da nun in der Formel Nernst

$$\pi = \frac{RT}{nF} \cdot ln \frac{P}{p}$$

π der Arbeit proportional ist, so muss man nach dieser Anschauungsweise π positiv rechnen sobald Arbeit von der Elektrode geleistet wird.

Wenn nun von einer Elektrode z. B. $Zn \mid \overset{++}{Zn}$ Ionen (in diesem Falle positive) von selbst gebildet werden, so ist eine solche Elektrode befähigt Arbeit zu leisten, desgleichen leistet aber auch die Elektrode $Cl_2 \mid \bar{Cl}$ Arbeit, weil dieselbe von selbst negative Ionen zu entsenden imstande ist, und daher müsste auch diese Elektrode ein positives Vorzeichen bekommen.

Bei dieser Art der Betrachtung ist jedoch gänzlich ausser acht gelassen, dass eine Arbeit, welche elektromotorisch geleistet wird, stets eine bestimmte Richtung hat. Wenn ein Elektromotor einmal in der einen, andermal in der umgekehrten Richtung bewegt wird, so sind die Arbeiten dabei wohl der Grösse nach gleich, jedoch ihre Richtungen sind entgegengesetzt und es bedürfte in letzterem Falle eigener mechanischer Vorrichtungen, um die Arbeiten zweier in verschiedener Richtung laufender Motoren auf mechanischem Wege zu addieren. Es ist aus diesem Grunde auch bei Berechnungen von galvanischen Kombinationen unzweckmässig, die geleisteten Arbeiten bloss ihrer Grösse nach anzugeben und zu addieren. Es ist viel zweckentsprechender, klarer und übersichtlicher, auch bei diesen Berechnungen die

Richtung der Arbeit zu fixieren. Dass jede elektromotorisch geleistete Arbeit als solche eine Richtung besitzen muss, folgt ja schon aus dem Fundamentalgrundsatz der Elektrochemie, dass jede elektromotorische Kraft, ponderomotisch wirksam ist, und umgekehrt. Ausser der Arbeitsrichtung ist aber bei der Elektrizität auch noch die Stromrichtung in Frage kommend. Man muss daher für **beide** Grössen eine Festsetzung für die Richtung treffen. Für letztere eignet sich aber am besten die Festsetzung, dass die Richtung des positiven Stromes als massgebend angenommen wird. Für die Arbeitsrichtung elektromotorischer Vorgänge ist es aber viel anschaulicher zu untersuchen, ob dieselbe in der Richtung des positiven oder gegen die Richtung des positiven Stromes geleistet wird, als umgekehrt die Richtung zu betrachten, in welcher die Arbeit selbst geleistet wird, da wir niemals bei einem elektromotorischen Vorgang diese Arbeit (einer einzelnen Elektrode) für sich allein bekommen können. Es handelt sich bei aller und jeder galvanischen Kombination immer nur um die Frage, wie die einzelne Arbeitsrichtung eines einzelnen Elektrode geschaltet ist.

Die Elektrode $Zn \mid \overset{++}{Zn}$ leistet ihre Arbeit (von selbst) in der Richtung Elektrode-Elektrolyt, ebenso thut dies die Elektrode $Cl_2 \mid \overline{Cl}$. Letztere Arbeit ist aber stets gegen den positiven Strom geschaltet, während erstere mit dem positiven Strom geschaltet ist, weil das einemal negative Ionen das anderemal positive Ionen entsendet werden. Es findet also folgendes statt:

$Zn \mid \overset{++}{Zn}$	$Cl_2 \mid \overline{Cl}$
——→ Richtung der Arbeit	←—— Richtung der Arbeit
——→ Stromrichtung.	——→ Stromrichtung.

Dass die Chlorelektrode während sie Arbeit leistet ebenfalls in der Richtung des positiven Stromes arbeitet, während ihre eigene Arbeitsrichtung, die umgekehrte ist, ist nicht ver-

wunderlicher, als wie wenn bei der mechanischen Übertragung der Energie eines Rades (das sich in einer bestimmten Richtung dreht) durch ein Seil noch ein zweites Energierad (zur Verstärkung) unter das Seil gesetzt würde. Es ist bei diesem mechanischen System nicht zu verwundern, dass die Energie des untergesetzten Rades umgekehrt, wie diejenige des vom Seil umgebenen Rades gerichtet ist und es trotzdem in der Richtung der Bewegung des Seiles arbeitet.

Aus diesem Grunde ist es für die Elektrochemie zweckmässiger (weil niemals eine Elektrode für sich allein Arbeit leistet), durch das Vorzeichen des Potentiales anzugeben, ob die Arbeit an der Elektrode in der Richtung oder gegen die Richtung des positiven Stromes geleitet wird. Diese Anschauung entspricht aber völlig der ursprünglich von Le Blanc für die Potentiale festgesetzten Wahl der Vorzeichen, wonach Elektroden-Potentiale, bei denen + Ionen (von selbst) **gebildet** werden positiv und solche, bei denen — Ionen gebildet werden, negativ zu rechnen sind. Ferner haben wir dann die EMK wieder in der Richtung des positiven Stromes auszurechnen, d. h. stets nach der Formel

$$E = \pi_A - \pi_K$$

(also dem Spannungsabfall gemäss) anzusetzen und es darf bei elektromotorischen Kräften, welche aus Einzelpotentialen zusammengesetzt sind niemals die resultierende EMK als die Summe der Einzelpotentiale gesetzt werden. Auch der **Stromfluss der Stromenergie** geht immer in der Richtung vom höheren zum niederen Potential vor sich.

Wollen wir also die Kette

$$Zn \mid Zn\,Cl_2 \mid Cl_2$$

nach Nernst berechnen, so fragen wir uns zunächst nach der Richtung der Arbeiten. Da sowohl *Zn* wie *Cl* in Lösung gehen, so sind dieselben gegeneinander geschaltet, sie Arbeiten aber in der gleichen Richtung. Erstere Arbeit ist

also positiv, letztere negativ zu rechnen und da *Zn* Anode ist, setzen wir

$$E = \pi_A - (-\pi_K) = \pi_A + \pi_K.$$

In dem Falle

$$Zn \mid Zn\,SO_4 \mid Cu\,SO_4 \mid Cu$$

können wir (bevor wir wüssten, dass *Cu* sich negativ gegen $Cu\,SO_4$ lädt) annehmen, dass bei beiden Elektroden die Richtung der Arbeit mit der Richtung des Stromes geschaltet ist: nämlich.

$Zn \mid Zn\,SO_4$ und $Cu \mid Cu\,SO_4$
$\longrightarrow$ Richtung der Arbeit $\longrightarrow$
$\longrightarrow$ Richtung des Stromes $\longrightarrow$

Wir erteilen daher bei der Berechnung nach Nernst beiden Elektroden das + Vorzeichen und erhalten, da *Zn* Anode ist

$$E = \pi_A - (+\pi_K)$$

also

$$\varepsilon = \frac{RT}{2} ln \frac{P_{zn}}{p_{zn}} - \frac{RT}{2} ln \frac{P_{cu}}{p_{cu}}.$$

Erst durch die Messung des Einzelpotentiales erfahren wir in diesem Falle, dass $P_{cu} < p_{cu}$ ist, wodurch die Formel auch

$$\varepsilon = \frac{RT}{2} ln \frac{P_{zn}}{p_{nz}} + \frac{RT}{2} ln \frac{p_{cu}}{P_{cu}}$$

geschrieben werden kann, wobei letztere der Einzelpotentialformel

$$1{,}105 = +0{,}52 - (-0{,}585)$$

entspricht und ihr völlig konform ist.

Überdies zeigt sich bei der ursprünglichen Bezeichnung der Potentiale von Le Blanc, dass die meisten sogenannten elektropositiven Körper das positive Vorzeichen im Einzelpotential erhalten, die sogenannten elektronegativen Elemente das negative, wodurch diese Nomenklatur der chemischen Natur der Körper auch Rechnung trägt.

Aus diesen Gründen ist hier die ursprüngliche Bezeichnung von Le Blanc beibehalten worden, und wird in diesem Buche angewendet.

121. Übung. LXIV. Bestimmung einiger Einzelpotentiale mittels der Ostwaldschen Normalelektrode.

1. Man stelle die Kette $Zn \mid Zn\,SO_4 \mid$ Normalelektrode aus einer (amalgamierten) Zinkelektrode, die sich mit dem Zinksulfat in einem Becherglase befindet, der Normalelektrode und dem Heber zusammen und bestimme das Einzelpotential von $Zn \mid Zn\,SO_4$ bei verschiedenen Verdünnungen der $Zn\,SO_4$ Lösung, z. B. $^1/_1$ n, $^1/_2$ n, $^1/_4$ n, $^1/_{10}$ n, $^1/_{100}$ n etc., und vergleiche die erhaltenen Werte mit der Formel von Nernst.

2. Man wiederhole das Experiment mit der Elektrode $Cu \mid Cu\,SO_4$ und berechne aus 1 und 2 die EMK verschiedener Danielelemente.

3. Man bestimme das Potential von *Cl*- oder *Br*-Wasser an einer platinierten *Pt* Elektrode in *KCl* oder *KBr* Lösung und berechne die EMK der Kette $Zn \mid Zn\,Cl_2 \mid Cl_2 \mid Pt$ und $Zn \mid Zn\,Br_2 \mid Br_2 \mid Pt$.

4. Bestimmung der elektromotorischen Kraft der Elektrode $Pt \mid Sn\,Cl_2 + HCl$.

5. Bestimmung von $Pt \mid Fe\,Cl_3 + HCl$ und Berechnung der Kette $Pt \mid Sn\,Cl_2 \mid Fe\,Cl_3 \mid Pt$.

Zum Vergleich soll letztere Kette gemessen werden.

122. Tabellen über absolute Potentiale einzelner Elektroden.

W. Ostwald und N. T. M. Wilsmore.

Elektrode	Elektrolyt	Äquivalent-Konzentration	Massgeb. Ionen	Ionen-Konzentration	Absolutes Potential gef.	Absolutes Potential ber.	Beob.
			++				
Zn	*Zn* SO_4	6,22 (ges.)	*Zn*	0,22 ?	(0,508)	0,512 ?	C. E.
		4	„	0,202	(0,523)	0,513	W. T.
		3	„	0,20	(0,529)	0,513	„
		1	„	0,114	(0,524)	0,520	N.
		0,11	„	0,022	(0,537)	0,541	W. T.
	Zn Cl_2	26,7	„	0,53	0,495	0,501 ?	H.
		1,18	„	0,27	0,510	0,509	C. S.
		1,18	„	0,27	0,522	0,509	C.
		1,1	„	0,26	0,506	0,510	W. T.
		1,0	„	0,24	0,502	0,511	N.
		0,28	„	0,089	0,508	0,523	W. T.
	H_2SO_4 1,0 +	0,0 (= n)	„	?	0,498		W.
	+ *Zn* SO_4 n.	0,001	„	?	0,508		„
		0,01	„	?	0,504		„
		0,1	„	?	0,501		„
	H_2SO_4 2/1 +	0,0 (= n)	„	?	0,541		W.
	+ *Zn* SO_4 n/1	0,001	„	?	0,503		„
		0,01	„	?	0,532		„
		0,1	„	?	0,526		„
Zn	*KOH* 1/1 +	0,0 (= n)	„	?	0,959		W.
	Zn O_2K_2 n/1	0,01	„	?	0,966		„
			++				
Cd	*Cd* SO_4	5,3 (ges.)	*Cd*	0,19	(0,093?)	0,163 ?	W. E.
		1,0	„	0,108	(0,162)	0,171	N.
	Cd Cl_2	1,0	„	0,108	(0,174)	0,171	N.
		0,28	„	0,052	(0,189)	0,180	W. T.
	H_2SO_4 1/1 +	0,0 (= n)	„	?	0,180		W.
	+ *Cd* SO_4 n/1	0,001	„	?	0,189		„
		0,01	„	?	0,168		„
		0,1	„	?	0,148		„
	H_2SO_4 2/1 +	0,0 (= n)	„	?	0,198		W.
	Cd SO_4 n/1	0,001	„	?	0,207		„
		0,01	„	?	0,206		„
		0,1	„	?	0,162		„

Elektrode	Elektrolyt	Äquivalent-Konzentration	Massgeb. Ionen	Ionen-Konzentration	Absolutes Potential gef.	Absolutes Potential ber.	Beob.
	KOH	1,0		?	0,437		W.
Tl	Tl_2SO_4	gesättigt	$\overset{+}{Tl}$	0,115 ?	0,114?	0,099	N.
		0,1	„	0,065	0,115	0,114	„
	$Tl\,Cl$	gesättigt	„	0,0146	0,151	0,151	„
	$Tl\,NO_3$	0,1	„	0,082	0,111	0,108	„
Pb	$PbSO_4$ +	1,04(H_2SO_4)	$\overset{+}{H}$	0,53	0,007		D.
	+ H_2SO_4	2,05	„	0,96	0,006		„
		4,6	„	1,68 ?	0,028?		„
		6,4	„	1,90 ?	0,047?		„
	$PbCl_2$	gesättigt	$\overset{++}{Pb}$	0,020	— 0,095	— 0,077	N.
Cu	$CuSO_4$	2,6 (ges.)	$\overset{++}{Cu}$	0,19		— 0,585?	N.
		1,0	„	0,11	— 0,585	— 0,578	„
	$Cu(NO_3)_2$	1,0	„	0,24	— 0,615	— 0,588	
Hg	Hg_2SO_4 +	1,21	$\overset{--}{SO_4}$	0,32		— 0,918	
	+ K_2SO_4	1,0	„	0,27		— 0,921	
		0,1	„	0,036		— 0,946	
		0,01	„	0,0043	— 0,972	— 0,972	B.
	Hg_2SO_4 +	2,0 (= n)	„		— 0,951		W.
	+ H_2SO_4 n/1 (25°)	1,0	„		— 0,956		„
	Hg_2Cl_2 +	4,0(ges.)=n	$\overset{-}{Cl}$	2,56		— 0,529	
	+ KCl n/1	2,0	„	1,42	— 0,566	— 0,544	S. N.
		1,0	„	0,75	— 0,582	— 0,560	W.
		0,5	„	0,39		— 0,577	
		0,1	„	0,085		— 0,614	
Hg	Hg_2Cl_2	2,0 (= n)	„	1,32		— 0,546	
	+ HCl n/1	1,0	„	0,78	— 0,560	— 0,559	S.
		0,5	„	0,43		— 0,574	
		0,1	„	0,091		— 0,613	
	$Hg(OH)_2$+$NaOH$	1,0			— 0,409		S.
	+ KOH	1,0			— 0,415		W.
					bis — 0,393		„
		1,0			— 0,367		„
					bis — 0,386		„

Elektrode	Elektrolyt	Äquivalent-Konzentration	Massgeb. Ionen	Ionen-Konzentration	Absolutes Potential gef.	Absolutes Potential ber.	Beob.
Ag	Ag_2SO_4	0,037(ges.)	Ag^+	0,029 ?	— 0,974	— 0,959?	N.
	$AgCl$ +	4,0 (= n)	„	$5{,}3\times10^{-11}$		— 0,455	
	+ KCl n/1	2,0	„	$9{,}6\times10^{-11}$		— 0,468	
		1,0	„	$1{,}8\times10^{-10}$		— 0,486	
		0,5	„	$3{,}5\times10^{-10}$		— 0,502	
		0,1	„	$1{,}6\times10^{-9}$		— 0,540	
	$AgNO_3$	1,0	„	0,58	— 1,055	— 1,034	N.
Pt	H_2SO_4	2,0	H^+	0,94	— 1,335		W.
+Luft		1,0	„	0,51	— 1,319		„
		0,1	„	0,058	— 1,213		S.
	KOH	1,0			— 0,486		W.
PbO_2	H_2SO_4	1,04			— 1,872		D.
		2,05			— 1,893		„
		4,6			— 1,943?		„
		6,4			— 1,974?		„
Pt Spitze	H_2SO_4 1/1	Polarisierende EMK			1,200	0,242	W.
					1,220	0,239	
					1,240	0,237	
					1,260	0,254	
					1,280	0,231	
					1,300	0,227	

B. = Bugarszky, Zeitschr. anorg. Chem. 14. 145 (1897).
C. E. = Clarkelement.
C. S. = Chrustschoff und Sitnikoff, Compt. rend. 108. 937 (1889).
C. = Czapsky, Wied. Ann. 21. 209 (1884).
D. = Dolezalek, Z. Elektro-Chem. 5. 533 (1899).
H. = Helmholtz, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1882. Bd. 2.
N. = Neumann, Z. phys. Chem. 14. 193 (1894).
S. = Smale, Z. phys. Chem. 14. 577 (1894).
W. E. = Westonelement.
W. = Wilsmore, Z. phys. Chem. 35. 291.
W. T. = Wright und Thomson, Phil. Mag. (5) 19. 1 (1885).

Die folgende Tabelle entstammt einer (bisher nicht publizierten) Arbeit von J. Egli aus dem Züricher elektrochemischen Laboratorium.

Einzelpotentiale.

R. Lorenz und J. Egli.

Name des Elementes	Elektrolyt	Potential	Beobachter	Bemerkungen
Wasserstoff	Säure $^1/_1$	— 0,22	Le Blanc	Methode d. Zers. Sp.
	H_2SO_4 $^1/_1$	— 0,238	Neumann	
	HCl $^1/_1$	— 0,249	„	
	CH_3COOH $^1/_1$	— 0,150	„	
	H_3PO_4 $^1/_1$	— 0,205	„	
	$(COOH)_2$ $^1/_1$	— 0,221	V. Hoeper	
	$NaOH$ $^1/_1$	+ 0,52	Lorenz & Wehrlin	
	„	+ 0,54	„ „	
Lithium	—	—	—	
Beryllium	—	—	—	
Bor	—	—	—	
Kohlenstoff	—	—	—	Ketten mit C als Elektroden sind gemessen, doch fehlen die C-Ionen.
Stickstoff	—	—	—	
Sauerstoff	HCl $^1/_1$	— 1,113	V. Hoeper	
	H_2SO_4 $^1/_1$	— 1,31	L. Glaser	
Fluor.	Fluoride	— 1,98	R. Abegg & Cl. Immerwahr	Zersetz.-Spann.
Natrium	—	—	—	
Magnesium	$MgSO_4$ $^1/_2$ n	+ 1,239	B. Neumann	Wegen der starken Wasserzers. schwankend.
	$MgCl_2$ $^1/_2$	+ 1,231	„	
	$Mg(NO_3)_2$ $^1/_2$	+ 1,060	„	
	$Mg(C_2H_3O_2)_2$ $^1/_2$	+ 1,240	„	
	$MgSO_4$ conc. ?	+ 1,245	Wrigt & Thompson	Berechnet aus den Ketten $Zn/ZnSO_4/MgR/Hg$ unter Annahme $Zn/Zn\,SO_4$ = + 0,520.
	$MgCl_2$ conc. ?	+ 1,221	„ „	
	$Mg(NO_3)_2$ conc.?	+ 1,050	„ „	
	MR $^1/_2$ n	+ 1,22	W. Ostwald	
Aluminium	$Al_2(SO_4)_3$ $^1/_3$ n	+ 1,040	B. Neumann	Amalgamelektrode.
	$AlCl_3$ $^1/_3$ n	+ 1,015	„	
	$Al(NO_3)_3$ $^1/_3$ n	+ 0,775	„	
Silicium	—	—	—	
Phosphor	—	—	—	
Schwefel	—	—	—	

Name des Elementes	Elektrolyt	Potential	Beobachter	Bemerkungen
Chlor	$NaCl$ $^1/_1$	— 1,666	B. Neumann	
		— 1,6	Wohlwill	
	$NaCl$ ges.	— 1,655	Lorenz & Wehrlin	
Kalium	—	—	—	
Calcium	—	—	—	
Scandium	—	—	—	
Titan	—	—	—	
Vanadin	—	—	—	
Chrom	KCl $^1/_1$	—0,049(100°)	Hittorff	Chrom gegen Cr-Ionen scheint noch nicht unters.
	KCl $^1/_{10}$	—0,080(100°)	O. H. Weber	
		— 0,720 (36°)	„	
Mangan	$MnSO_4$ $^1/_2$	+ 0,815	B. Neumann	Amalgam als Elektrode.
	$MnCl_2$ $^1/_2$	+ 0,824	„	
	$Mn(NO_3)_2$ $^1/_2$	+ 0,560	„	
	$MnSO_4$ $^1/_1$	+ 0,830	O. H. Weber	
	KOH $^1/_1$	+ 0,98	„	
Eisen	$Fe^{++}R$	+ 0,06	Ostwald	
	$FeSO_4$ $^1/_2$	+ 0,093	B. Neumann	
	$FeCl_2$ $^1/_2$	+ 0,087	„	
	$FeSO_4$ conc. ?	+0,088 bis 0,122	Wright & Thompson	
	$FeCl_2$ conc. ?	+ 0,032 (15°)		
	$FeBr_2$ conc. ?	+ 0,102		
	$FeCl_2$ $^1/_2$	— 0,092	B. Neumann	
	$FeCl_3$ $^1/_1$	— 0,031	Kahlenberg	
Kobalt	$CoSO_4$ $^1/_{60}$	+ 0,22	H. W. Toepffer	Zers.-Sp.
	$CoSO_4$ $^1/_2$	+ 0,17	Le Blanc	
	$CoSO_4$ $^1/_2$	— 0,019	B. Neumann	
	$Co(NO_3)_2$ $^1/_2$	— 0,078	„	
	$CoCl_2$ $^1/_2$	— 0,015	„	
	$Co(C_2H_3O_2)$ $^1/_2$	— 0,004	„	
	$CoSO_4$ $^1/_{10}$	+ 0,005 (25°)	J. Egli	
Nickel	$NiSO_4$ $^1/_{60}$	± 0	H. W. Toepffer	Zers.-Sp.
	$NiSO_4$ $^1/_2$	— 0,022	Neumann	
	$NiCl_2$ $^1/_2$	— 0,020	„	
	$Ni(NO_3)_2$ $^1/_2$	— 0,060	„	
Kupfer	$Cu^{++}R$ $^1/_1$	— 0,60	Ostwald	
	$CuSO_4$ $^1/_1$	— 0,56	Le Blanc	Zers.-Sp.
	$CuSO_4$ $^1/_2$	— 0,585	Neumann	
	$Cu(NO_3)_2$ $^1/_2$	— 0,616	„	
	$Cu(C_2H_3O_3)_2$	— 0,580	„	gesättigt.
	$CuSO_4$ $^1/_{100}$ in H_2SO_4 $^1/_1$	— 0,445	v. Rothmund	Als Elektrode diente 0,02 %-iges Amalgam.

Name des Elementes	Elektrolyt	Potential	Beobachter	Bemerkungen
	++			
Zink	$Zn\ R$	+ 0,51	Ostwald	
	$Zn\ SO_4$ $^1/_1$	+ 0,515	Le Blanc	Zers.-Sp.
	$Zn\ SO_4$ $^1/_2$	+ 0,524	Neumann	
	$Zn\ Cl_2$ $^1/_2$	+ 0,503	„	
	$Zn\ (NO_3)_2$ $^1/_2$	+ 0,473	„	
	$Zn\ (C_2H_3O_2)_2$ $^1/_2$	+ 0,522	„	
	$Zn\ (NO_3)_2$ $^1/_2$	+ 0,552	L. Kahlenberg	
	$Zn\ SO_4$ $^1/_2$	+ 0,594	H. Carveth	Die Werte sind in Daniele angegeben, und wurden unter Annahme 1. D = 1,1 Volt umgerechnet.
	$Zn\ SO_4$ $^1/_{20}$	+ 0,623		
	$Zn\ SO_4$ $^1/_{100}$ in $H_2\ SO_4$ $^1/_1$	+ 0,587	v. Rothmund	
Gallium				
Germanium				Als Elektrode diente 0,06 % Amalgam.
Arsen	$As\ Cl_3$ $^1/_3$	— 0,550	Neumann	
Selen	$Se\ Cl_2$	— 0,1 bis + 0,1 wahrsch. Wert bei 25° + 0,005	J. Egli	
Brom.	—	—	—	
Rubidium	—	—	—	
Stontium	—	—	—	
Yttrium	—	—	—	
Zirkonium	—	—	—	
Niobium	—	—	—	
Molybdän	$Mo\ O_3\ SO_3$ $^1/_{10}$	— 0,69 (25°)	J. Egli	Als Elektrode diente *Mo*-Pulv.
Ruthenium	—	—	—	
Rhodium	—	—	—	
Palladium	$Pd\ Cl_2$ $^1/_2$	— 1,066	Neumann	
Silber	$Ag\ R$ $^1/_1$	— 1,01	Ostwald	
	$Ag\ NO_3$ $^1/_1$	— 1,055	Le Blanc	Zers.-Sp.
	$Ag\ NO_3$ $^1/_1$	— 1,055	Neumann	
	$Ag_2\ SO_4$ ges.	— 0,974	„	
	$Ag\ C_2H_3O_2$ ges.	— 0,991	„	
	$Ag\ NO_3$ $^1/_{10}$	— 1,018	L. Kahlenberg	
	$Ag\ NO_3$ $^1/_{10}$	— 0,993 (25°)	J. Egli	
Kadmium	$Cd\ R$ $^1/_1$	+ 0,19	Ostwald	
	$Cd\ SO_4$ $^1/_1$	+ 0,16	Le Blanc	Zers.-Sp.
	$Cd\ Cl_2$ $^1/_1$	+ 0,18	„	
	$Cd\ SO_4$ $^1/_2$	+ 0,162	Neumann	
	$Cd\ Cl_2$ $^1/_2$	+ 0,174	„	
	$Cd\ (NO_3)_2$ $^1/_2$	+ 0,122	„	
	$Cd\ (NO_3)_2$ $^1/_{10}$	+ 0,133 (25°)	J. Egli	
	$Cd\ SO_4$ $^1/_{10}$	+ 0,175 (25°)	„	
	$Cd\ SO_4$ $^1/_{100}$	+ 0,193 (25°)	„	
	$Cd\ SO_4$ $^1/_{1000}$	+ 0,208 (25°)	„	

Name des Elementes	Elektrolyt	Potential	Beobachter	Bemerkungen
Indium	$In_2(SO_4)_3$ 1/10	+0,191 (25°)	J. Egli	
Zinn	$SnCl_2$ 1/2	— 0,085	Neumann	Der beim Verdünnen entstehende *Nd* wurde abfiltriert.
	$SnCl_2$ 1/100 in HCl 1/	— 0,080	v. Rothmund	*Sn* Amalgam 0,09% als Elektrode.
	$SnCl_2$ 1/10	—0,062 (25°)	J. Egli	
	$SnCl_2$ 1/100	—0,061 (25°)	„	
	$SnCl_4$ 1/1	—0,01 (25°)	„	
	$SnCl_4$ 1/10	—0,03 (25°)	„	
Antimon	$SbCl_3$ 1/3	— 0,376	Neumann	*Nd* beim Verdünnen abfiltriert.
	$SbCl_3$ 1/1	—0,33 (25°)	J. Egli	
	$SbCl_3$ 1/10	—0,34 (25°)	„	
	$SbCl_3$ ca. 1,5	- 0,345 (25°)	„	
Tellur	$TeCl_2$ 1/10	— 0,75 (25°)	„	
Jod	KJ 1/1	— 0,279	Küster & Crotogino	Als Elektrode diente eine in *KJ* ges. *J* Lsg.
	KJ 1/16	— 0,351	„ „	
	KJ 1/1024	— 0,473	„ „	
	KJ 1/8 gel. J 1/32	— 0,300	„ „	
	„ „ J 1/128	— 0,280	„ „	
	„ „ J 1/1024	— 0,252	„ „	
Caesium	—	—	—	
Baryum	—	—	—	
Lanthan	—	—	—	
Cerium	—	—	—	
Ytterbium	—	—	—	
Tantal	—	—	—	
Wolfram	—	—	—	
Osmium	—	—	—	
Iridium	—	—	—	
Platin	H_2PtCl_6	— 1,140	Neumann	
Gold	$AuCl_3$ 1/3	— 1,356	„	
Quecksilber	Hg_2SO_4 ges.	— 0,980	„	
	$HgNO_3$	— 1,028	„	
	$Hg/HgCl/KCl$ 1/1	— 0,56	Ostwald	Normalelektrode.
	$Hg/HgCl/KCl$ 1/10	— 0,613	Kahlenberg	Dezinormalelektrode.
	$Hg/HgCl/KCl$ 1/10	— 0,62	Ostwald	
	$Hg/HCl/KCl$ 1/10	— 0,613 (25°)	J. Egli	

Name des Elementes	Elektrolyt	Potential	Beobachter	Bemerkungen
Quecksilber	$Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$ $^1/_1$	— 0,926	v. Rothmund	
	$Hg/HgCNS$ $^1/_{100}/KCNS$ $^1/_1$	— 0,534	„	
	Hg/Hg_2J_2 $^1/_{100}/KS$ $^1/_1$	— 0,437	„	
	$Hg/HgCl/KBr$ $^1/_1$	— 0,490	H. Carveth	
	$Hg/HgCl/KJ$ $^1/_1$	— 0,412	„	
	$Hg/HgCl/K_2SO_4/$	— 0,922	„	
Thallium	Tl_2SO_4 $^1/_1$	+ 0,114	Neumann	
	$TlCl_2$ $^1/_1$	+ 0,151	„	
	$TlNO_3$ $^1/_1$	+ 0,112	„	
	$Tl/TlCl_2/HCl$ $^1/_1$	— 0,089	v. Rothmund	
	Tl_2SO_4 $^1/_{10}$	+ 0,123 (25°)	J. Egli	
	Tl_2SO_4 $^1/_{100}$	+ 0,159 (25°)	„	
Blei	$Pb(C_2H_3O_2)_2$ $^1/_2$	— 0,079	Neumann	
	$Pb(NO_3)_2$ $^1/_2$	— 0,115	„	
	$PbCl_2$ ges.	— 0,095	„	
	$PbSO_4$ ges. in H_2SO_4 $^1/_1$	— 0,008	Rothmund	*Pb*-Amalg. 0,05% als Elektrode.
Wismuth	$Bi_2(SO_4)_3$ $^1/_3$	— 0,490	„	Der *Nd.* beim Verdünnen wurde abfiltr.
	$BiCl_2$ $^1/_3$	— 0,315	„	
	$Bi(NO_3)_3$ $^1/_3$	— 0,500	„	
	$Bi_2(SO_4)_3$ g. in H_2SO_4 $^1/_1$	— 0,478	„	*Bi*-Amalgam ges. als Elektrode.
Thorium	—	—	—	
Uran	—	—	—	

Einzelpotentiale von Oxydations- und Reduktionsmitteln.

(A. Neumann.)

Platinierte Elektroden, umgeben von den betreffenden Flüssigkeiten, haben folgende Werte:

$SnCl_2 + KOH$	+ 0,301	Kaliumeisen Oxaltür	— 0,285
Na_2S	+ 0,091	Chromoacetat	— 0,364
Hydroxylamin, KOH	+ 0,056	$K_4Fe(CN)_6$, KOH	— 0,474
Chromoacetat, KOH	+ 0,029	$J_2 . KOH$	— 0,490
Pyrogallol, KOH	— 0,078	$SnCl_2 . HCl$	— 0,496
Hydrochinon	— 0,231	Arsenigsaures Kalium	— 0,506
Wasserstoff, HCl	— 0,249	Na_2HPO_4	— 0,516

$Cu\,Cl_2$	— 0,560	$K\,NO_3$	— 1,137
$Na_2\,S_2\,O_3$	— 0,576	$Cl_2\,.\,KOH$	— 1,186
$Na\,SO_3$	— 0,583	$Fe\,Cl_2$	— 1,238
$Na_2\,HPO_3$	— 0,593	$H\,NO_2$	— 1,257
$K_4\,Fe\,(CN)_6$	— 0,595	$H\,Cl\,O_4$	— 1,267
$Fe\,SO_4$ neutr.	— 0,633	$Br_2\,.\,KOH$	— 1,315
Hydroxylamin	— 0,636	$H_2\,Cr_2\,O_7$	— 1,397
$Na\,H\,SO_3$	— 0,663	$H\,Cl\,O_3$	— 1,416
$H_2\,SO_3$	— 0,718	$Br_2\,.\,KOH$	— 1,425
$Fe\,SO_4 + H_2\,SO_4$	— 0,794	$K\,J\,O_3$	— 1,489
Kalium-Ferro-Oxalat	— 0,846	$Mn\,O_2\,.\,K\,Cl$	— 1,628
$J_2\,.\,KJ$	— 0,888	$Cl_2\,.\,K\,Cl$	— 1,666
$K_3\,Fe\,(CN)_6$	— 0,982	$K\,Mn\,O_4$	— 1,763
$K_2\,Cr_2\,O_7$	— 1,062		

Verschiedene Einzelpotentiale.

(R. Lorenz.)

$Cu\,O/Na\,O\,H$	$^5/_1$	— 0,186
„ „	$^1/_1$	— 0,321
„ „	$^1/_{10}$	— 0,389
Pt/O_2 alkali	$^1/_1$	— 0,56
Pt/O_2 sauer	$^1/_1$	— 1,36
Pt/H_2 alkali	$^1/_1$	+ 0,52
Pt/H_2 sauer	$^1/_1$	— 0,28
Pt/H_2 alkali	$^4/_1$	+ 0,54
$Pt/H_2\,Na\,Cl$ (mittelwert) neutral		+ 0,12

$Pt/H_2/Na\,Cl$	+ $^1/_{68}$	n.	$Na\,Cl$	=		— 1,40
„ „	+ $^1/_{114}$	„	„	=		— 1,42
„ „	+ $^1/_{190}$	„	„	=		— 1,48
„ „	+ $^1/_{317}$	„	„	=		— 1,53
„ „	+ $^1/_{528}$	„	„	=		— 1,24?
„ „	+ $^1/_{881}$	„	„	=	ca.	— 0,80
„ „	+ $^1/_{1470}$	„	„	=	„	— 0,20
„ „	+ $^1/_{2450}$	„	„	=	„	— 0,13
„ „	+ $^1/_{4080}$	„	„	=	„	— 0,11

$Pt/Cl_2/Na\,Cl$ gesättigt					— 1,58
„ „	„	+ $^1/_{512}$	n.	$NaOH$	— 1,57
„ „	„	+ $^1/_{300}$	„	„	— 1,53
„ „	„	+ $^1/_{128}$	„	„	— 1,36?
„ „	„	+ $^1/_{50}$	„	„	— 1,35
„ „	„	+ $^1/_{32}$	„	„	— 1,29
„ „	„	+ $^1/_{25}$	„	„	— 1,28
„ „	„	+ $^1/_8$	„	„	— 1,225
„ „	„	+ $^1/_2$	„	„	— 1,13
„ „	„	+ $^2/_1$	„	„	— 0,935

$Pt/O_2/NaCl$	$+ {}^1/_{14,6}$	n.	$NaOCl$	=		$-1{,}375$
„	$+ {}^1/_{24,4}$	„	„	=		$-1{,}402$
„	$+ {}^1/_{40,6}$	„	„	=		$-1{,}415$
„	$+ {}^1/_{67,6}$	„	„	=		$-1{,}427$
„	$+ {}^1/_{113}$	„	„	=		$-1{,}452$
„	$+ {}^1/_{188}$	„	„	=		$-1{,}463$
„	$+ {}^1/_{328}$	„	„	=		$-1{,}49$
„	$+ {}^1/_{522}$	„	„	=		$-1{,}50$
„	$+ {}^1/_{770}$	„	„	=		$-1{,}51$
„	$+ {}^1/_{1450}$	„	„	=		$-1{,}51$
„	$+ {}^1/_{4030}$	„	„	=	ca.	$-1{,}42$
„	$+ {}^1/_{11200}$	„	„	=	„	$-1{,}30$
„	$+ {}^1/_{\infty}$	„	„	=	„	$-0{,}90$

V. Teil.

Der elektrolytische Trog.

123. Übung LXV. Die Überführung der Ionen.

Zwei Thonplatten werden durch Anwendung einer passenden Säge so abgeschnitten, dass sie in die Breitseite eines rechteckigen Batterieglases hineinpassen (Fig. 76). Ihre gegenseitige Lage wird hierauf sorgfältig durch Zwischenklemmen passender Korkstückchen fixiert. Man klebt hierauf an die Schmalseiten des Batterieglases, am offenen Ende desselben ein Stückchen steifes Papier so an, dass es über den Hohlraum des Gefässes mit einem Rande von ca. 1 cm übersteht. Nunmehr legt man das Batterieglas auf seine Schmalseite auf den Tisch und giesst durch einen warmen Trichter geschmolzenes Paraffin in das Gefäss, mit der Vorsicht, dass nichts von demselben in die Mitte der Thonplatten kommt. Das überstehende Stückchen Papier dient dazu, ein Herauslaufen des Paraffins zu verhindern. Nachdem auf solche Weise beide Schmalseiten des Gefässes paraffiniert sind, wird dasselbe wie gewöhnlich aufrecht gestellt und dieselbe Operation am Boden des Gefässes wiederholt. Zum Schlusse werden die Papierstückchen wieder entfernt. Das auf solche Weise hergestellte Gefäss besteht aus drei Kammern, welche ausschliesslich durch die Thonplatten mit einander kommunizieren.

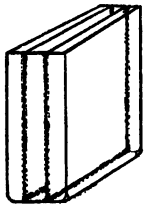


Fig. 76.

Zur Bestimmung der Überführungszahlen kommen in die beiden äusseren Kammern die entsprechenden Elektroden in Form grosser Platten, die Kammern werden mit dem Elektrolyten angefüllt und das Gefäss in einen Stromkreis mit Ampèremeter und Kupfervoltameter geschaltet. Man elektrolysiert hierauf möglichst kurze Zeit mit möglichst grosser Stromstärke (5—10 Ampère) und führt die betreffenden zur Bestimmung der Überführungszahl notwendigen analytischen Bestimmungen aus.

Man bestimme in diesem Gefässe die Überführungszahlen an Schwefelsäure zwischen Bleielektroden, an Kupfersulfat zwischen Kupferelektroden und dergl.

124. Der Wehrlinsche Elektrolysator.

Der Wehrlinsche Elektrolysator ist zu dem Zwecke konstruiert, einen elektrolytischen Vorgang sowohl in Rücksicht auf die chemischen Veränderungen quantitativ analytisch und als auch in Rücksicht auf die elektrischen Verhältnisse quantitativ messend verfolgen zu können.

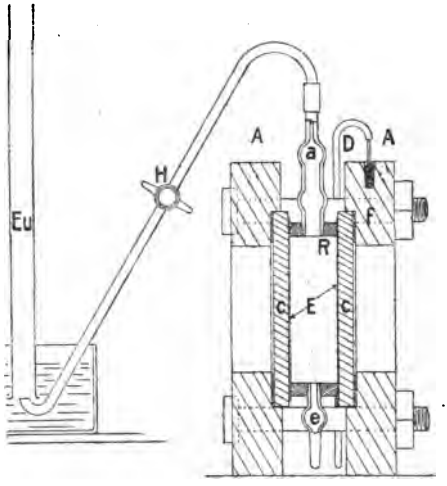


Fig. 77.

Fig. 77 und 78 zeigen den Apparat in seiner einfachsten Form im Längs- und Querschnitt. Die Zelle wird gebildet aus einem oder mehreren Ringen (*R*) aus Glas, die Seitenwände werden direkt durch die Elektroden gebildet. In den Ring eingeschliffen sind das Flüssigkeitszuführungsrohr (*b*),

das Flüssigkeitsabführungsrohr (*e*) und das Gasabführungsrohr (*a*), sowie ein Thermometer (*d*). Die Elektroden (*E*) — Bleche — ruhen auf Spiegelplatten (*c*), welche in Holzbretter (*A*) versenkt sind. Man legt zwischen die Spiegelplatten und das Brett dünne weiche Kautschukblättchen (*f*) als Unterlage, durch Anziehen der, die Holzbretter verbindenden Schrauben, wird dann das ganze System zusammengehalten. Die Stromzuführungsdrähte (*D*) sind entweder an die Elektroden, oder wenn bei Anwendung von sehr dünnen Platinfolien diese der besseren Stromverteilung wegen noch eine stärkere Metallplatte z. B. Blei, als Hinterlage haben, an diese gelötet. Sie endigen in Klemmschrauben, die auf den Holzbrettern angebracht sind, oder wie auf der Zeichnung angegeben in Quecksilbernäpfchen.

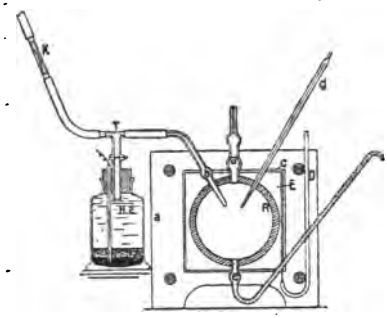


Fig. 78.

(Aus: Z. f. Elektrochemie. VI. 389.)

Die Dichtung der Ringe gegeneinander und gegen die Elektroden geschicht am besten mit Paragummilösung — (Lösung von unvulkanisiertem Kautschuk in Schwefelkohlenstoff oder Benzin) — wie sie auch bei der Reparatur beschädigter Pneumatikreifen am Fahrrad Verwendung findet. Sie bildet ein sicheres chemisch widerstandsfähiges, beim Auseinandernehmen des Apparates sich leicht ablösendes Dichtungsmittel. Es empfiehlt sich auch bei den in die Glasringe eingeschliffenen Röhren die Schliffflächen mit dieser Lösung zu bestreichen, um einem eventuellen Springen des Ringes bei Temperaturänderungen im Elektrolyten vorzubeugen.

Die sichere Befestigung der Glasröhren an den Ringen geschieht mit Hilfe von Drahtligaturen.

Beim Arbeiten mit zirkulierendem Elektrolyten wird derselbe aus einer Mariotteschen Flasche durch einen an *b* angesetzten Schlauch (Fig. 78) dem Apparate zugeführt. Die Regulierung auf eine bestimmte Durchflussgeschwindigkeit kann durch Zwischenschaltung eines Glashahnes zwischen die Mariottesche Flasche und das Rohr (*b*) bewirkt werden, ein solcher genügt dann für die Anforderung an Genauigkeit für die meisten Fälle. Handelt es sich um Einhaltung sehr konstanter Durchflussgeschwindigkeit, so bedient man sich statt des Glashahnes der in Fig. 78 gezeichneten Röhrchen *K*, die man sich leicht durch Zusammenfallenlassen eines Glasrohres in der Gebläseflamme herstellen kann. Bei gleicher Niveaudifferenz der Flüssigkeit in der Mariotte schen Flasche und im Apparate zeigten sich die in einer Stunde durchgeflossenen Mengen bei verschiedenen Versuchen bis auf Bruchteile eines cm^3 konstant. Das Abführen des Gases kann nach Belieben mit einer mit Wasser gefüllten und mit dem Rohre (*a*) mit einer Kapillare in Verbindung gesetzten Bunteschen Bürette geschehen, deren Entleerung von Wasser und die dadurch bewirkte Füllung mit den Zersetzungsgasen ihrerseits wieder durch Regulierung des Hahnes konform mit den entwickelten Gasmengen bewerkstelligt wird, oder aber, indem man von (*a*) aus ein Rohr unter ein Endiometerrohr leitet (siehe Fig. 77).

Beim Arbeiten mit ruhendem Elektrolyten werden (*b*) und (*i*) durch Glas oder Quetschhähne verschlossen.

Die Entleerung des Apparates vollzieht sich leicht durch Einblasen von Luft bei (*a*) aus dem Abflussrohr (*e*).

Fig. 79 bis 82 zeigen verschiedene Versuchsanordnungen, ausgeführt mit zwei bis drei der oben beschriebenen Ringe, welche wohl den hauptsächlichsten der gebräuchlichen Versuchsbedingungen entsprechen.

Fig. 79 zeigt die Anwendung bei Benutzung eines Diaphragmas.

Fig. 80 zeigt die Versuchsanordnung bei Kühlung. Hier befindet sich noch ausserhalb der Elektroden je ein Ring, durch den man gekühlte Chlorcalciumlösung zirkulieren lässt.

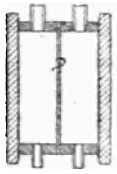


Fig. 79.

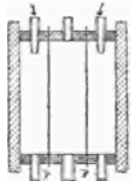


Fig. 80.

Bei dieser Anordnung, wo nur die dünne gut leitende Elektrode das Kühlmittel von dem Elektrolyten trennt, ist die Kühlung sehr intensiv.

Soll ohne Anwendung eines Diaphragmas bei ruhendem Elektrolyten eine Trennung der Anoden und Kathodenflüssigkeit und getrennte Gasabfuhr bewirkt werden, sowie eine der beiden Flüssigkeiten von Zeit zu Zeit entfernt und durch neue ersetzt werden, so schaltet man zwischen die Ringe dünne nicht leitende Platten *P* (Celluloid, Ebonit oder Glasplatten) von der in Fig. 81 angegebenen Form. Es lässt sich hier die auf der Zeichnung rechts befindlichen Kammer jeweilen leicht durch Ausblasen entleeren, während die linke Kammer natürlich nur, wenn das Gasabführungsrohr geschlossen ist, gefüllt bleibt.

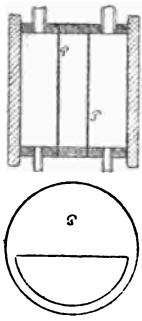


Fig. 81.

Bei der Anwendung von ungleicher Stromdichte an den beiden Elektroden wird eine derselben — die Elektrode mit grösserer Stromdichte — an Stelle von einem die Gefässwand bildenden Bleche von einer mittels eines Kautschukpfropfens, in der dann durchbohrten Glasplatte befestigten Drahtspirale oder eine andere beliebig geformte Elektrode gebildet, wie dies Fig. 82 zeigt.

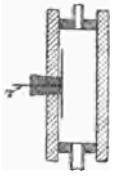


Fig. 82.

Die Anfertigung und der Vertrieb des Wehrlinschen Elektrolysators ist in Händen der Firma Dr. Bender und Dr. Hobein, München und Zürich.

125. Spannung, Polarisation und Elektrodenpotentiale während der Elektrolyse.

Während eines elekrolytischen Processes lassen sich Klemmenspannung, Polarisation und Elektrodenpotentiale, letztere durch gleichzeitige Benutzung einer Hilfselektrode, verfolgen. Man schaltet zu diesem Zwecke (Fig. 83) den elektrolytischen Trog *T* in den Stromkreis *i*, *i*, in welchem sich ein Ampèremeter und ein Stromschlüssel befindet. Zwischen die Elektroden des Troges wird der Heber der Hilfselektrode *H* eingesenkt und es werden nunmehr zwischen Anode, Kathode und Hilfselektrode Verbindungen zur Quecksilberwippe 1 so gelegt, dass dieselbe in der einen Stellung die Potential. differenz Anode-Hilfselektrode, in der anderen Stellung diejenige Kathode-Hilfselektrode aufnimmt. Die mittleren Wippennäpfe der Quecksilberwippe werden mit den Seitennäpfen der Wippe 2 verbunden, während gleichzeitig Anode und Kathode von der Wippe 1 oder wie in Fig. 83 direkt von den Elektroden nach den beiden anderen Seitennäpfen der Wippe 2 geführt werden. Die Wippe 2 nimmt hiernach in der einen Lage irgend ein mittels der Hilfselektrode gemessenes Potential auf, in der anderen Lage die Klemmenspannung am Troge *T*. Die mittleren Näpfe der Wippe 2 werden an die Seitennäpfe der Wippe 3 geführt. Die beiden anderen Seitennäpfe dieser Wippe sind mit dem Normalelement *N* verbunden. Die Mittelnäpfe der Wippe 3 führen zum Galvanometer *G*, vor welches der Graphitwiderstand *Gr* geschaltet ist. (Galvanometrisches Voltmeter.) Die Wippe 3 führt also in der einen Stellung die EMK des Normalelementes in das Galvanometer (Aichung) in der anderen Stellung die zu untersuchende Spannung (Messung).

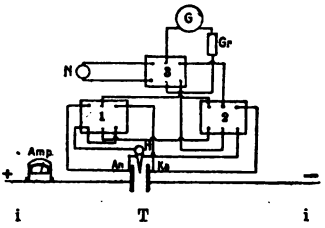


Fig. 83.

Als elektrolytischen Trog für diese Übung wählt man ein gewöhnliches Becherglas, in welches zwei Platinplatten als Elektroden eintauchen (oder je nach Bedürfnis Elektroden aus anderem Material).

Mit Hilfe dieser Einrichtung ist es möglich, folgende elektrolytische Grössen am Troge zu bestimmen.

A. Während des Stromdurchganges:

E. die Klemmenspannung zwischen Anode und Kathode, e_A die Spannung des Elementes:

Anode bei Stromdurchgang	Normalelektrode

e_K die Spannung des Elementes

Kathode bei Stromdurchgang	Normalelektrode.

Nachdem man nach Nr. 118 die Stromrichtung im Galvanometer fixiert hat, berechnet man nach Nr. 119 aus e_A und e_K und dem bekannten Werte der angewendeten Normalelektrode die beiden folgenden Zahlen:

E_A Einzelspannung der Anode während Stromdurchgang.

E_K Einzelspannung der Kathode während Stromdurchgang.

Die Grössen E, E_A und E_K stehen in der Beziehung zu einander

$$E = E_A - E_K.$$

Ferner ist

$$E = \varepsilon + iw$$

wobei ε die, während der Elektrolyse herrschende elektrolytische Gegenspannung bedeutet i, die Stromstärke, w den Widerstand des Troges. Ist letzterer bekannt, so lässt sich ε aus dieser Messung schätzungsweise berechnen.

Es gelten ferner die Beziehungen

$$E_A = \varepsilon_A + i \,.\, w_1$$

und $$E_K = \varepsilon_K + i \,.\, w_2$$

Hierbei bedeutet ε_A und ε_K die während der Elektrolyse

an Anode und Kathode herrschenden elektrolytischen Teil-Gegenspannungen und w_1 und w_2 die Teilwiderstände im Elektrolyten von Anode bezw. Kathode bis zur Einmündungsstelle des Rohres der Hilfselektrode.

Es ist ferner

$$w_1 + w_2 = w$$
$$\text{und } \varepsilon_A + \varepsilon_K = \varepsilon$$

Hat man die Hilfselektrode genau in der Mitte zwischen beide Elektroden angebracht (siehe Wehrlinscher Elektrolysator Nr. 124) so kann man für viele Schätzungsrechnungen w_1 und $w_2 = \frac{w}{2}$ rechnen und es ist alsdann möglich über die Grössen ε_A und ε_K einen Überblick zu erhalten[1]).

B. Nach Ausschalten des Stromes.

Um die Potentiale nach Ausschalten des Stromes messen zu können, stellt man zunächst während des Stromdurchganges die betreffende Wippenstellung ein, unbekümmert darum, ob das Galvanometer hierbei einen Ausschlag giebt. Alsdann unterbricht man den elektrolysierenden Strom und beobachtet den Gang der Spiegelablenkung des Galvanometers.

Hierdurch erhält man folgende Zahlen:

π die Polarisation, gemessen durch Entladung in das Galvanometer, zwischen Anode und Kathode.

π_A die EMK der Kombination:

Anode polarisiert (ohne Stromdurchgang)	Normalelektrode

[1]) Diese Bestimmung lässt sich bis zu einem gewissen Grade auf eine viel höhere Vollkommenheit bringen: 1. durch Anwendung einer kleinen platinierten Hilfselektrode an der Ausgangsstelle der Normalelektrode und vorherige Abgleichung der Widerstände zwischen dieser und Anode resp. Kathode mittels der Wheatstoneschen Brücke und 2. durch Kontrolle der Widerstandsänderung während der Elektrolyse rechts und links von der Einmündestelle durch zwei eingesetzte Tauchelektroden.

π_K die EMK der Kombination:

Kathode polarisiert (ohne Stromdurchgang)	Normalelektrode.

Aus diesen letzten beiden Zahlen lassen sich unter Zugrundelegung der Stromrichtung im Galvanometer (Nr. 118) und der Berechnungsweise für Einzelpotentiale (Nr. 119) die Einzelpolarisationen der Anode und Kathode berechnen, so dass die Werte erhalten werden:

Π_A Polarisationspotential der Anode im stromlosen Zustande
Π_K Polarisationspotential der Kathode im stromlosen Zustande

Die drei Grössen Π_A Π_K und π stehen in der Beziehung zu einander

$$\pi = \Pi_A - \Pi_K$$

Die hier angebene Methode die Potential- und Spannungsverhältnisse an einem elektrolytischen Troge zu verfolgen, ist in ihrer ungemeinen Einfachheit von einer eminenten Bedeutung für die Praxis. Vom streng physikalischen Standpunkte lassen sich gegen die Methode die Polarisationen durch Ausschalten des Stromes und Entladung in ein Galvanometer manche Bedenken erheben. Gegen diese ist jedoch zu bemerken, dass es für praktische Arbeiten am elektrolytischen Troge in den weitaus meisten Fällen vollkommen genügend ist, über die Polarisation orientiert zu sein und es genügt daher die obige Methode völlig für die Erkennung und Identifizierung schon bekannter und anderweitig exakt bestimmter Polarisationen und Einzelpotentiale, insbesondere da die Genauigkeit der Messung nach dem Ausschalten sich bei dieser Methode ohne weiteres am Galvanometer selbst kund giebt, nämlich an der Zeit, wie lange ein hierbei entstehender Ausschlag konstant bleibt.

Die nach dieser Methode erhaltenen Grössen E, E_A, E_K, π, Π_A, Π_K, die sich überdies gegenseitig kontrollieren und verifizieren, werden im Zürcher Laboratorium die „sechs Fundamentalgrössen der elektrolytischen Spannung“ genannt

und gestatten für die allermeisten Fälle genügend genau in das Wesen der elektrolytischen Vorgänge einzudringen, da ihnen ja stets die schon bekannten Messresultate von Zersetzungsspannungen, Einzelpotentialen etc. zur Seite stehen.

Zur Übung werde a) der Trog mit Zinksulfat gefüllt und zwischen Platinelektroden elektrolysiert und auf die Fundamentalgrössen der elektrolytischen Spannung untersucht, nachdem vorher sein Widerstand ermittelt wurde.

b) Er werde mit bestleitender $H_2 SO_4$ gefüllt und diese zwischen blanken Platinelektroden untersucht.

Bei der Bestimmung der sechs Grössen ergeben sich diese entweder alle von einander verschieden und die elektromotorische Gegenkraft $= \varepsilon$ aus E berechnet, ist ebenfall von π verschieden oder es ergeben sich verschiedene Übereinstimmungen z. B. zwischen ε_A aus E_A berechnet mit Π_A und dergl. Aus diesen Resultaten ersieht man, ob reversible oder ireversible Prozesse sich an den Elektroden abspielen.

Die beiden obigen Beispiele sind so gewählt, dass die verschiedenen Fälle darin vorkommen.

126. Übung LXVI. Entladung und Ladung eines Akkumulators.

Die Entladung eines Akkumulators bietet uns das grossartigste Beispiel einer Polarisationsentladung. Vermöge der grossen Kapazität dieses Elementes verläuft diese Entladung durch längere Zeit hindurch bei fast konstanter Spannung. Unter der Kapazität des Akkumulators im technischen Sinne, versteht man nicht sein Gesamtfassungsvermögen für Strommenge, sondern nur jenes, welches bei eben dieser konstanten Spannung herrscht. Um die Kapazität zu bestimmen, ist daher gleichzeitig eine Aufnahme der zugehörigen Kurve der Entladespannung erforderlich. Eine gleiche Bestimmung lässt sich beim Laden des Akkumulators machen, das Verhältnis der (bei konstanter Spannung), von dem Akkumulator abgegebenen

Menge Strom zu der (bei konstanter Spannung) aufgenommenen ist der Nutzeffekt.

Um alle Veränderungen während der Entladung und Ladung am Akkumulator studieren zu können, verfährt man folgendermassen. Man ladet zunächst den Akkumulator bis zur kräftigen Gasentwickelung auf und schaltet ihn hierauf in einen Stromkreis mit einem Regulierwiderstand und ein Ampèremeter. In die Akkumulatorensäure taucht ein Areometer zur ungefähren Feststellung der spezifischen Gewichte der Säure. Ferner verfertigt man sich ein Normalelektrode aus $Hg \mid Hg_2 SO_4 \mid H_2 SO_4$ deren Wert man mittels einer gewöhnlichen Normalelektrode bestimmt und verbindet die Schwefelsäurenormalelektrode durch einen Heber mit der Akkumulatorensäure. Es werden hierauf die Schaltungen Klemmenspannung, Anode-Hilfselektrode, Kathode-Hilfselektrode, wie in Nr. 125 angegeben, hergestellt. Man entladet hierauf den Akkumulator mit konstanter Stromstärke und bestimmt in bestimmten Zeitintervallen die Einzelspannungen der Anode, der Kathode und die Klemmenspannung. In den Zwischenzeiten pipettiert man eine Probe der Säure heraus und bestimmt deren Gehalt durch Messen des spezifischen Gewichtes mittels einer Mohrschen Wage. Alle erhaltenen Daten trage man in ein Coordinatensystem ein. Nach dem Entladen muss der Akkumulator sofort wieder aufgeladen werden. Hierbei kann dieselbe Übung wiederholt werden, nur mit dem Unterschiede, dass auch die Polarisation und die Polarisationpotentiale der Elektroden bei Stromunterbrechung bestimmt werden.

127. Übung LXVII. Bestimmung der Zersetzungsspannung.

Zur Aufnahme des Elektrolyten dessen Zersetzungsspannung bestimmt werden soll, dient ein U-förmig gebogenes

Rohr von 0,8 cm Weite ca 10 cm Schenkellänge. Durch zwei auf die Enden aufgesetzte Kautschukstopfen, ist ein Glasrohr hindurchgeführt, in das die Elektrode eingeschmolzen ist. Zur Verwendung kommen dünne Platinspitzen, die nur etwa 2–3 mm aus den Glasröhren hervorragen. Die beiden Platinspitzen können auch durch einen doppelt durchbohrten Kork geführt, gemeinschaftlich in ein kleines Standgläschen eintauchen. Die Schaltung ist folgende. Der Gefällsdraht (Fig. 84) AB wird mit der EMK von 2—3 Akkumulatoren betrieben. K ist die bewegliche Klemme. Über AK ist geschaltet der elektrolytische Trog Z, in welchem die Zersetzungsspannung vorgenommen wird und mit ihm in den gleichen Stromkreis ein Widerstand von $^1/_{10}$ Ω. Ferner ist zwischen AK ein zweiter Stromkreis gelegt, der ein empfindliches Voltmeter V enthält, dessen innerer Widerstand gross gegen denjenigen des Troges Z ist. Das Galvanometer G dient dazu, die Spannung über den Klemmen von AK zu messen, und mithin die Stromstärke im Kreise AZK zu bestimmen. Die Empfindlichkeit des Galvanometers muss bekannt sein, wenn man die Stromstärke in Ampères berechnen will, doch ist dies für die meisten Zwecke unnötig. Um die Empfindlichkeit des Galvanometers zu regulieren, dient der Widerstandskasten W.

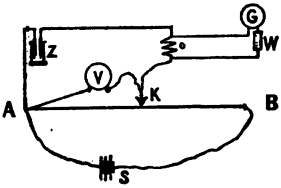


Fig. 84.

Zur Bestimmung der Zersetzungsspannung eines Elektrolyten wird die bewegliche Klemme auf dem Gefällsdrahte sehr nahe an A geschoben und das System auf eine bestimmte Anzahl (zunächst sehr wenig) Volt eingestellt. Man beobachtet hierauf das Galvanometer, wartet bis der Anschlag konstant geworden ist und notiert ihn. Hierauf entfernt man die Klemme K immer mehr und mehr und von A wodurch der Trog Z der Reihe nach immer mehr steigenden Elektro-

lysierspannungen ausgesetzt wird, und beobachtet zu jeder solchen Spannung den zugehörigen Galvanometerausschlag.

Die erhaltenen Beobachtungen werden in Coordinatenpapier eingetragen, Elektrolysierspannung als Abscisse, galvanometrischer Ausschlag als Ordinate.

Das Wesen der hier angegebenen Methode besteht darin, dass die Stromstärke durch das Galvanometer im Nebenschluss abgelesen wird. Hierdurch wird eine sehr grosse Empfindlichkeit der Methode der Bestimmung des Zersetzungsspannung herbeigeführt, weil (die Empfindlichkeit der Stromstärkemessung, kann ja durch passende Wahl der Instrumente sehr vergrössert werden) die Stromlosigkeit des Stromkreises AZK, resp. die Kleinheit der entstehenden Ströme, ausschliesslich auf der elektromotorischen Gegenkraft an den Elektroden, aber weniger auf der Anwesenheit grosser toter Widerstände im Stromkreise zurückzuführen ist. Daher ist es begreiflich, dass in der Nähe des Punktes, an welchem die elektrolysierende Klemmenspannung die Zersetzungsspannung wesentlich zu überschreiten beginnt, ein rapides Anwachsen der Stromstärke stattfinden muss.

Differenziert man nämlich die Gleichung

$$E - \varepsilon = iw,$$

auf welcher die Bestimmung der Zersetzungsspannung beruht nach E, so ergiebt sich

$$\frac{1 - \frac{d\varepsilon}{dE}}{w} = \frac{di}{dE}.$$

Hieraus ist sofort ersichtlich, dass die Stromstärkeänderung, die bestimmt wird, um so grösser wird, je kleiner W ist und dass es demgemäss fehlerhaft ist, grosse Widerstände anzuwenden. Ferner wird die Stromstärke selbst bei gegebener Differenz $E - \varepsilon$ um so grösser, je kleiner w und daher wird sich das Anwachsen von ε bei steigender Spannung um so rascher vollziehen.

Man bestimme nach dieser Methode die Zersetzungsspannung verschiedener Elektrolyte.

Um die Zersetzungsspannung an einer einzelnen Elektrode zu bestimmen (Elektrolysierspannung des Einzelions) verwendet man je nach den Elektrolyten verschiedene unpolarisierbare Elektroden, wie Bleisuperoxyd, Kupferoxyd, Chlorsilber, Metalle, etc. deren Einzelpotential vorher durch die Normalelektrode ermittelt ist.

128. Übung LXVIII. Trennung von Silber und Kupfer durch Innehaltung bestimmter Elektrolysierspannung und Anwendung des Gefällsdrahtes.

(F. W. Küster und H. v. Steinwehr.)

Die Abscheidung des Silbers durch 1,40 Volt Spannung sowohl aus neutraler wie auch aus saurer Lösung ist durchaus unsicher, mag dem Elektrolyten Alkohol zugesetzt sein oder nicht, mag kalt oder warm elektrolysiert werden. Die Versuche haben gezeigt, dass die Abscheidung aus saurer, erwärmter, mit Alkohol versetzter Lösung noch ganz sicher mit 1,30 Volt gelingt. Weitere, diese Grenzen einengende Versuche lehrten, dass die Spannung ohne Gefahr für die Güte der Abscheidung bis zu 1,38 Volt gesteigert werden kann. Man erhält demnach das Silber mit Sicherheit in tadelloser Form abgeschieden, wenn man die Lösung auf etwa 55–60° erwärmt, mit 1—2 ccm Salpetersäure (1,4) und 5 ccm Alkohol versetzt und die Badspannung konstant auf 1,35—1,38 Volt hält.

Zur Ausführung der Analyse werden gewogene Stücke einer Silbermünze in 2 ccm Salpetersäure (1,4) und etwas Wasser gelöst, auf etwa 150 ccm verdünnt, mit 5 ccm Alkohol versetzt, auf 55° erwärmt und mit 1,36 $\pm$ 0,01 Volt elektrolysiert. Man erhält auf diese Weise tadellos aussehende Silberniederschläge ohne jede Neigung zur Schwammbildung.

Zur Ausführung der Bestimmung schaltet man den elektrolytischen Trog in die Gefällsdraht-Einrichtung und überlässt ihn bei der angegebenen Spannung sich selbst.

126. Übung. LXIX. Beobachtung der stufenweisen Reduktion des Nitrobenzols mit begrenztem Kathoden-Potential.

(F. Haber.)

Der elektrische Strom ist bisher in der organischen Elektrochemie als ein Reaktionsmittel betrachtet worden, dessen Wirkungen durch Stromdichte, Stromdauer und — gelegentlich — durch das Elektrodenmaterial bestimmt werden.

Diese Anschauungsweise ist eine unvollkommene. Oxydations- und Reduktionsprocesse hängen in erster Linie von dem Potential der Elektrode ab, an welcher sie ablaufen, und Stromdichte, Stromdauer und Elektrodenmaterial sind nur insofern bedeutsam, als sie das Elektrodenpotential und seine Änderungen im Gang der Elektrolyse bestimmen. Die Vorgänge bei der Elektrolyse organischer Körper sind ihrem eigentlichen Wesen nach nicht klar geworden, weil man diesen prinzipiellen Zusammenhang übersah.

Taucht man eine platinierte Platinplatte in eine alkoholisch-alkalische Lösung von 25 g Nitrobenzol, 40 g Ätznatron 50 g Wasser und 350 g Alkohol, so zeigt sie sich in dieser Lösung gegen die Dezinormalelektrode (Hg, Hg_2Cl_2, $^1/_{10}$ norm. KCl) um 0,72 Volt negativ. Dabei ist die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle beider Lösungen gleich Null betrachtet. Bei kathodischer Polarisation der platinierten Platinelektrode wird diese immer negativer. Etwa bei 1,29 Volt treten Wasserstoffblasen an der Kathode auf. Um dieses tiefe Potential zu erreichen, bedarf es bei gut durchgerührtem Elektrolyten der ansehnlichen Stromdichte von etwa 3,5 Amp. pro qdm.

Je weiter man sich von dem Potential — 0,72 Volt abwärts dem Werte von — 1,29 Volt nähert, um so grösser ist die Reduktionsenergie, welche an der Kathode gegenüber dem gelösten Nitrobenzol geübt wird. Arbeitet man nun, wie dies bei der praktischen Ausführung solcher Versuche vielfach üblich ist, mit einer mässigen Stromdichte, z. B. von $1^1/_4$ Amp. pro qdm Kathodenfläche, so hält sich in dem gut durchgerührten Elektrolyten das Kathodenpotential anfangs etwa 0,2 Volt unter dem natürlichen Potential. Aber im Fortgang der Elektrolyse sinkt es allmählich immer tiefer bis zum Auftreten lebhafter Wasserstoffentwickelung hinab. Bei der konstanten Stromdichte wird also die Reduktionskraft der Kathode, welche durch ihr Potential bestimmt ist, langsam immer grösser bis zu einem maximalen Wert. Die Wirkung dieses Vorgangs ist der zu vergleichen, die bei einer rein chemischen Reduktion erzielt wird, wenn succesive immer neue und immer stärker wirkende reduzierende Agentien in den Prozess eingeführt werden. Handelt es sich um einen Prozess, welcher einstufig und eindeutig verläuft, wie etwa um die Reduktion von Chlor zu Salzsäure, so ist dies Verfahren ohne Bedenken, handelt es sich aber um ein Produkt, welches in mehren Stufen reduziert werden kann, so wird die konstante Stromdichte Übereinanderlagerung der Prozesse bedingen, wo das konstante Kathodenpotential Sonderung und Scheidung ermöglicht.

Zur Ausführung des Versuches bringt man in ein Becherglas 20—30 %ige Natronlauge und den Elektrolyten in ein vorher mit Natronlauge durchfeuchtetes Thondiaphragma, letzteres stellt man in die Natronlauge des Becherglases. Die vorhergehende Durchfeuchtung der Thonzelle mit Natronlauge ist erforderlich, damit sich die Poren derselben nicht durch eingelagertes Nitrobenzol verstopfen. Anode und Kathode bestehen aus platinierten Platinplatten. In die Thonzelle, welche als Kathodenraum dient, wird der Heber einer Dezinormalelektrode eingesetzt, den man nach Belieben heraus-

nehmen und einsenken kann. Er wird während der Messungen eingesenkt. Der elektrolytische Trog wird in die Gefällsdrahteinrichtung (Nr. 106) behufs Einhaltung einer bestimmten Spannung, während der Elektrolyse eingespannt, die Spannung und EMK (Anode Hilfselektrode) werden durch ein Galvanometer (Nr. 125) gemessen.

Bei Elektrolyse mit begrenztem Kathodenpotential lassen sich die Reduktionsstufen des Nitrobenzols in der Reihenfolge erwarten

$$
\begin{array}{l}
C_6H_5NO_2 \\
\downarrow \\
C_6H_5N-NC_6H_5 \\
\quad\quad\ \ \diagdown\!\!\diagup \\
\quad\quad\ \ \ \ O \\
\downarrow \\
C_6H_5N=NC_6H_5 \\
\downarrow \\
C_6H_5NH-NH.C_6H_5
\end{array}
$$

Die Reduktion zu Azooxybenzol $C_6H_5N-NC_6H_5$ (O) gelingt (Ausbeute bis zu 76 %) durch Einhaltung der Bedingung, dass das Kathodenpotential nicht unter — 0,93 Volt sinkt. Nach Beendigung der Versuche lässt man das Azooxybenzol auskrystallisieren. Um Spuren von entstandenem Anilin und Hydrazobenzol nachzuweisen, wird durch Einwirkung starker Salzsäure in der Hitze das im Elektrolyten vorhandene Hydrazobenzol zunächst in Benzidin verwandelt. Darauf wird die stark saure Lösung zur Entfernung von Azooxybenzol und Alkohol zunächst ausgeäthert und sodann mit Wasserdampf durchblasen und nunmehr die Acidität durch Alkali bis fast zur Neutralität beseitigt. Anilin ist, als sehr schwache Base aus neutraler und schwach saurer Lösung flüchtig. Aus der spurenweis sauren Lösung geht Anilin mit den ersten Wasserdämpfen über und wird durch seine Chlorkalkreaktion erkannt; in alkalischer Lösung gehen alsbald auch kleine Mengen Benzidin mit über. Diese Base giebt in sehr grosser Ver-

dünnung in Wasser gelöst eine gelbe Chlorkalkreaktion, welche die Anilinreaktion trübt oder völlig verdeckt und veranlasst, dass das Anilin übersehen wird. Benzidin seinerseits weist man im Wasserdampfdestillationsrückstand nach, indem man diesen in der Kälte mit Nitrit und Salzsäure versetzt, alkalisch macht, *B*-Salz hinzufügt und in der entstehenden roten Lösung des Benzidindisazodioxynaphthalinsulfosauren Natrons, die zuvor schwach sodaalkalisch gemacht wird, ungebeizte Baumwolle ausfärbt. In einer reinen wässerigen Benzidinlösung als Ausgangslösung wird in diesem Falle eine blaue Baumwollfärbung erhalten. Diese Färbung bewahrt ihre Nüance in verdünnt saurer, neutraler und sodaalkalischer Lösung. In verdünntem Ätzalkali wird sie, offenbar durch Salzbildung der Naphtolhydroxyle, rot.

Die rote Farbe schlägt beim Spülen in Wasser wieder in Blau um. Dieses Umfärben in verdünntem Alkali und die Farbenwiederherstellung in fliessendem Wasser gestattet den Benzidinfarbstoff in den feinsten Spuren auch da zu erkennen, wo durch Verunreinigung der Lösung mit dem analogen Anilinfarbstoff die Färbung getrübt ist. Benzolazodioxynaphtalinsulfosäure wird durch Ätzkali einfach von der Faser abgezogen, zu der es als nicht substantiver Farbstoff keine Verwandtschaft hat.

Da sich bei diesen Versuchen nach der eben angegebenen Methode Anilin und Hydrazobenzol spurenweise nachweisen lassen, so folgt für die Theorie dieses Vorganges, dass entweder Hydrazobenzol in alkalischer Lösung leicht schon bei hohen Potentialen zu Anilin reduzierbar ist oder, dass das Anilin nicht über das Hydrazobenzol weggebildet wird. Versuche mit einer Lösung von Hydrazobenzol in der gleichen alkoholischen Natronlauge, die mit Nitrobenzol versetzt als Elektrolyt gedient hatte, lehren jedoch, dass Hydrazobenzol nur äusserst schwierig weiter reduziert wird. Selbst bei einem Kathodenpotential von —1.3 bis —1.47 Volt werden nur Spuren von Anilin aus Hydrazobenzol gebildet.

Hieraus folgt, dass das Azooxybenzol bei dem Vorgange nach dem Reduktionschema gebildet wird:

$$\begin{array}{l} C_6H_5NO_2 \\ \downarrow \\ C_6H_5NO \\ \downarrow \\ C_6H_5N\begin{matrix}H\\OH\end{matrix} \\ \downarrow \\ C_6H_5 . NH_2. \end{array} \quad \left| \begin{array}{l} C_6H_5N-NC_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad \diagdown\diagup \\ \quad\quad\quad\quad\quad O \end{array} \right.$$

b) Nachweis des Nitrosobenzols als Zwischenstufe bei der elektrolytischen Bildung von Azooxybenzol.

Man stellt eine alkoholisch-alkalische Nitrobenzollösung von obiger (Seite 200) Zusammensetzung dar, fügt α Naphtol und Hydroxylanimchlorhydrat hinzu und reduziert bei gleicher Versuchsanordnung (Seite 202) mit einem Kathodenpotential von —0,9 bis —0,92 Volt.

Der Elektrolyt zeigt schon durch seine tiefrote Farbe die Gegenwart von Benzolazo-α-Naphtol an. Man versetzt den Elektrolyten mit Wasser und Äther und benutzt die wässerige rote Lösung nach Trennung vom Äther und schwachem Ansäuern zum Ausfärben der Wolle. Die Färbung wird identifiziert durch Betupfen mit Alkali (Orangefärbung), mit konz. Säure (violettblau), konz. Salpetersäure (gelber Fleck mit blauviolettem Rand), mit Zinkchlorid und Salzsäure (Entfärbung).

In Substanz lässt sich das Nitrosobenzol bei obigen Versuchen nicht gewinnen, da Platin in alkoholischer Nitrosobenzollösung wesentlich positiver als in den analogen Nitrobenzollösung ist. Die platinierte Kathode zeigt gegen die Normalelektrode —0,48 Volt. Da nun die Elektrode bei kathodischer Polarisation niemals positiver werden kann, so können die Nitrosobenzolkonzentrationen niemals in das Bereich der Messbarkeit gelangen, sondern es können stets nur so geringe Konzentration vorhanden bleiben, dass das

Potential nicht vergrössert wird, die übrigen Mengen müssen sofort zu Phenyl β Hydroxylanim weiter reduziert werden, die mit nachgebildetem Nitrosobenzol Azooxybenzol bilden.

130. Methode zur Verfolgung eines elektrolytischen Vorganges mit zirkulierendem Elektrolyten seinen sämtlichen physikalischen und chemischen Erscheinungen gemäss.

(R. Lorenz und H. Wehrlin.)

Die Ausführung einer elektrochemischen Untersuchung verfolgt den Zweck, den Gesammtverlauf eines elektrochemischen Prozesses (Verfahren etc.) zu studieren, um so zu einem völlig klaren Bilde über denselben zu gelangen, das in jeder Hinsicht befriedigend ist. Ein elektrochemischer Vorgang ist nicht vollständig erkannt, wenn nur die dabei stattfindenden chemischen Umsetzungen, sei es ihrem qualitativen, sei es auch ihrem quantitativen Verlaufe nach studiert sind. Ebensowenig ist die Kenntnis eines solchen als erledigt zu betrachten, wenn ausschliesslich die elektrischen Erscheinungen des Vorganges, wie z. B. die Zersetzungskurve, studiert und bekannt sind. Vielmehr kann der Prozess erst als durchforscht gelten, wenn alle chemisch, wie physikalisch in Betracht kommenden Grössen in ihrer gegenseitigen Abhängigkeit (und wäre es auch nur empirisch) festgelegt sind.

Versuche mit zirkulierender Kochsalzlösung.

Versuchsanordnung.

Zur Ausführung der Versuche dient der Wehrlinsche Apparat, der so konstruiert ist, dass sich die Vorgänge möglichst ähnlich den in der Technik sich abspielenden gestalten.

Die zu elektrolysierende Lösung befindet sich in einer Mariotteschen Flasche, um die Durchflussgeschwindigkeit konstant zu erhalten. Zum Regulieren der letzteren wird zuerst ein Schraubenquetschhahn, dann ein Glashahn ange-

wendet. Mit keinem von beiden gelingt es jedoch eine vollständige Konstanz, einzuhalten, man schaltet daher eine Kapillare in die Zuführungsleitung. Solche Kapillaren werden durch Zusammenfallenlassen von Glasröhren in der Gebläseflamme hergestellt. Durch Durchfliessenlassen von Lösung aus der in stets gleicher Höhe stehenden Mariotteschen Flasche und Messen der in der Zeiteinheit durchfliessenden Flüssigkeitsmenge werden sie geaicht.

Lässt man durch einen Apparat von konstantem Inhalt eine Lösung mit gleichbleibender Geschwindigkeit zirkulieren, o ist bei Versuchen mit verschiedener Durchflussgeschwindigkeit die Zeitdauer, während welcher jedes Kubikcentimeter der Flüssigkeit der Einwirkung des Stromes ausgesetzt wird, umgekehrt proportional der Durchflussgeschwindigkeit. Bei mehreren Versuchen mit jedesmal veränderter Durchflussgeschwindigkeit entspricht die bei jedem Versuche als Endprodukt erhaltene Lösung in ihrer Zusammensetzung je einem Stadium, welches sie zu einer gewissen Zeit auch in einem Elektrolysator mit ruhendem Elektrolyten durchgemacht hätte, und die sich entwickelnden Gasmengen entsprechen in ihrer Zusammensetzung der Gesamtmenge der Gase, welche sich bei ruhendem Elektrolyten von Anfang der Elektrolyse bis zu dem erwähnten Zeitmoment entwickelt. Es kann nun also durch passende Wahl der Durchflussgeschwindigkeit jeder erwünschte Zustand erreicht und während beliebig langer Zeit aufrecht erhalten und der Beobachtung zugänglich gemacht werden.

Die konstante Zusammensetzung der Lösung, sowie die Gleichmässigkeit der Reaktionen in jedem Zeitmoment hat noch den Vorteil, dass die physikalischen Grössen, der Widerstand der Lösung, die Potentialdifferenzen zwischen den Elektroden und der Flüssigkeit, während der Dauer des Versuches konstant sind und beliebig oft gemessen werden können. Auch die Temperatur stellt sich innerhalb kurzer Zeit auf einen konstanten Wert ein.

Das Schema der Versuchsanordnung zeigt Fig. 85.

Der in der hoch stehenden Mariotteschen Flasche M befindliche Elektrolyt durchströmt nach Öffnung des Quetschhahnes Q die Durchflusskapillare K und fliesst über die Hilfselektrode H hinweg in den Elektrolysator El, welchen er durch e wieder verlässt, um in eines der untergestellten Becher-

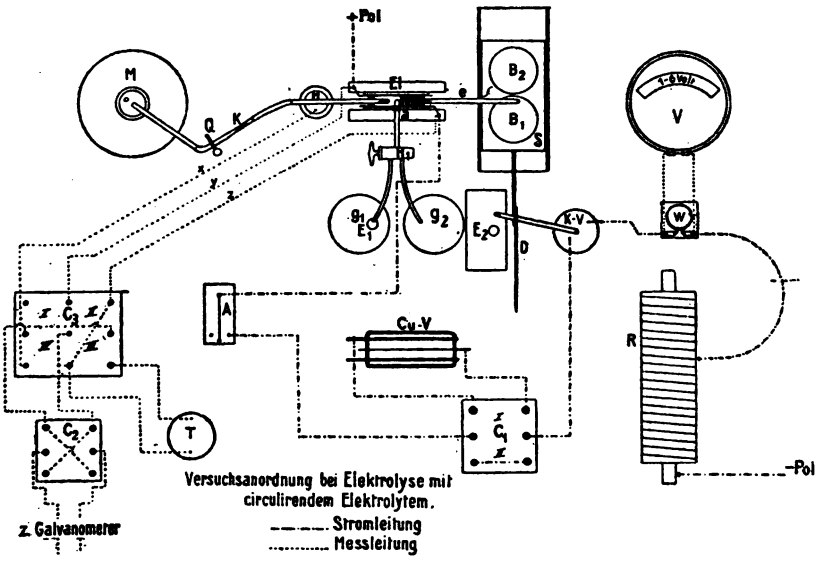


Fig. 85.

gläser B_1 und B_2 zu tropfen. Das bei der Elektrolyse gebildete Gas wird durch a je nach Stellung des Zweiweghahnes H_1 entweder in das mit Wasser gefüllte Gefäss g_2, oder in das mit verdünnter Jodkaliumlösung beschickte Gefäss g_1 unter das mit derselben Lösung gefüllte Eudiometer E_1 geleitet.

Der elektrolysierende Strom wird je nach der angewandten Stromstärke und dadurch bedingten Spannung von vier bis sechs Akkumulatoren geliefert. Er geht durch den Elektrolysator und den Ausschalter A, dann durch den Kommutator C_1,

welcher in Wippenstellung *I* das Kupfervoltameter *Cu-V*, in Wippenstellung *II* einen kurzschliessenden Draht einschaltet. Darauf folgt das Knallgasvoltameter *K-V*, ein Normalwiderstand *W* — bei den geringen Stromstärken 1 Ω, bei den höheren $^1/_{10}$ Ω — an dessen Klemmen ein aperiodisches Weston-Voltmeter *V* die Spannung anzeigt, welche im ersteren Falle direkt, im zweiten durch Multiplikation mit 10 die vorhandene Stromstärke in Ampère angiebt. Neben einem grossen Regulierwiderstand dient noch ein kleinerer — *R* —, welcher aus einem auf eine Walze gewickelten Manganindraht, an welchem ein Schleifkontakt verschiebbar ist, besteht, für die feinere Regulierung der Stromintensität.

An das Gasableitungsrohr des Knallgasvoltameters schliesst sich mittels Kautschukschlauchs ein zweifach gebogenes Glasrohr, welches in eine pneumatische Wanne führt und dessen Ende mit einem Ruck unter ein Eudiometer E_2 geführt werden kann. Durch Aufsaugen wird es bis zu einer oben angebrachten Nullmarke aufgefüllt. Mit dem Gasabführungsrohr, durch einen starken Draht *D* gekuppelt, ist eine Kartonschachtel *S*, auf welcher die zur Aufnahme der elektrolysierten Lösung dienenden Gefässe stehen. Die Schachtel ist auf einem Blech mit aufgebogenen Rändern als Führung verschiebbar. Es ist durch diese Anordnung möglich, gleichzeitig mit dem Zeitmoment, in dem man das Knallgas im Eudiometer zu sammeln anfängt, durch dieselbe Handbewegung unter die herausfliessende, elektrolysierte Lösung ein Gefäss zum Auffangen derselben zu schieben und umgekehrt das Auffangen der Gase und der Flüssigkeit gleichzeitig abzubrechen.

Bestimmung der chemischen Grössen.

Nachdem eine entsprechende Durchflusskapillare, deren Durchflussgeschwindigkeit bei vorhandener Druckhöhe vorher festgestellt ist, eingeschaltet worden ist, wird durch Öffnen

des Quetschhahnes Q die Zirkulation in Gang gesetzt. Nachdem der Apparat gefüllt, wird der Strom geschlossen. Die elektrolysierte Lösung tropft in das Becherglas B_1, das Gas entweicht durch a, an dem der Zweiweghahn H_1 so gestellt wird, dass es in der Schale g_2 Wasser oder, um die geringen Mengen entweichenden Chlors festzuhalten, verdünnte Ätznatronlösung passiert. Das Niveau der Lösung im Elektrolysator ist abhängig von der Höhe der Flüssigkeitsauslauföffnung einerseits, von der Höhe der Wassersäule über der Ausströmungsöffnung des Gases im Gefäss g_2 anderseits und wird durch Veränderung dieser beiden Grössen derart einreguliert, dass der Apparat vollständig gefüllt ist. Nach Verlauf einer Zeit, in welcher bei der angewandten Durchflussgeschwindigkeit etwa das drei- bis vierfache Volumen des Inhaltes des Apparates durch denselben gelaufen ist, wird angenommen, dass die nötige Gleichförmigkeit in der ablaufenden Flüssigkeit vorhanden sei.

Durch gleichzeitiges Ziehen an dem Drahte D (s. Fig. 85), nach vorn und Umstellen des Zweiweghahnes H_1, wird einerseits das bisher ins Freie entweichende Knallgas unter das Eudiometer E_2 geleitet und unter den Flüssigkeitsablauf das leere Becherglas B_2 geschoben, anderseits das sich im Elektrolysator bildende Gas in dem im Gefäss g_1 stehenden Eudiometer E_1 aufgefangen. Nachdem nun E_2 mit Knallgas gefüllt, wird D und damit das Becherglas zurückgeschoben und gleichzeitig H_1 wieder umgestellt. Es werden somit alle für die Beurteilung des Vorganges nötigen chemischen Grössen gewonnen. In E_2 eine Knallgasmenge, welche einen Ausdruck für die während der Zeitdauer des Versuches verbrauchte Strommenge darstellt, in B_2 das während dieser Zeit durch den Apparat geflossene Volumen der Lösung zu dessen Elektrolyse die betreffende Strommenge gebraucht worden, in E_1 das bei der Elektrolyse dieser Flüssigkeitsmenge erhaltene Gasgemisch. Die aus den Analysen erhaltenen Resultate (Menge von $NaClO$ und $NaClO_3$ in der Lösung, Menge von

freiem *Cl*, *O* und *H* im Gase), werden dann zu einander und zu den erhaltenen Knallgasmengen in Beziehung gebracht.

Da bei Versuchen mit kleineren Durchflussgeschwindigkeiten die während der Füllung des Knallgas-Eudiometers erhaltene Menge an Elektrolyt gering wird, in welchem Falle der Einfluss eines Fehlers, der etwa durch geringe Unregelmässigkeiten im Abfluss entsteht, sehr gross wird, so wird dann in der Weise gearbeitet, dass die Flüssigkeit durch eine längere Zeit hindurch aufgefangen wird, während welcher Zeit das mittels des Kommutators C_1 eingeschaltete Kupfervoltameter zur Messung der Strommenge dient. Innerhalb dieser Zeit werden dann Gasentnahmen und -analysen gemacht, zu deren Deutung die jeweilen gleichzeitig abgeschiedenen Knallgasmengen aufgefangen und gemessen werden.

Eine geringe, oft durch nicht zu vermeidende Zufälligkeiten — Bildung eines keinen Flüssigkeitstropfens im Gasableitungsrohr, einer kleinen Gasblase im Abflussrohr — hervorgerufene Veränderung des Niveaus im Elektrolysator während der Gasentnahme, kann Fehler hervorrufen. Durch mehrmalige Gasentnahme und nachheriges Ziehen des Mittels kann der Fehler jedoch wieder verringert werden.

Bestimmungen der physikalischen Grössen.

Hier handelt es sich, ausser um die Messung der Stromstärke, im wesentlichen um die Feststellung der Potentialdifferenz der Elektroden gegeneinander (Klemmenspannung) und jeder einzelnen derselben gegen den Elektrolyten, resp. gegen eine Hilfselektrode von bekanntem Werte.

Der auf Fig. 85 mit C_3 bezeichnete Umschalter ermöglicht das bequeme Schalten je zweier dieser Drähte auf das zur Spannungsmessung benutzte Galvanometer. Die Stellung *III* auf dem Kommutator schaltet ein zum Aichen der Ausschläge des Galvanometers dienendes Element von konstanter und bekannter elektromotorischer Kraft auf das Messinstrument.

Als Messinstrument dient Uppenborns kleines Spiegelgalvanometer (Nr. 91). Der Vorschaltwiderstand beträgt 30000 bis 150000 Ω.

Als Hilfselektrode dient die unpolarisierbare Kombination $Hg|HgCl|KCl$ in der von Ostwald angegebenen Ausführung. Hierbei bedient man sich folgender Abänderungen. Der Elektrolyt durchströmt ein T-Rohr (vergl. Fig. 78), dessen unterer Schenkel durch den Kautschukpfropfen der Hilfselektrode geht. In diesem Schenkel befindet sich dann ein Diaphragma aus Pergamentpapier. Ferner wird zur Füllung der Hilfselektrode gesättigte KCl-Lösung verwendet, deren Konzentration und spezifisches Gewicht nur unbedeutend von der der gesättigten $NaCl$-Lösung verschieden ist. Die EMK derselben beträgt — 0,531 bis — 0 534 Volt und wird bei der Berechnung zu — 0,532 angenommen.

Herstellung des Elektrolyts.

Zur Herstellung der zu elektrolysierenden gesättigten Kochsalzlösung wird, da die technischen Kochsalzsorten ziemlich bedeutende Mengen Verunreinigungen — Fe, Ca, Mg, H_2SO_4 — zeigen, das „Natrium chloratum puriss." des Handels verwandt. Doch auch von diesem zeigen von den verschiedene Proben oft ausser mechanischen noch andere Beimengungen, die sich als dicker Niederschlag bei Versetzen einer klaren Lösung mit Natronlauge kundgeben. Um ganz reines Chlornatrium herzustellen, verfährt man auf folgende Weise. Eine konzentrierte Lösung von technischem Kochsalz wird mit $NaOH$ versetzt und mehrere Tage stehen gelassen. Darauf wird durch ein Kolliertuch filtriert, welches anfangs zwar auch Niederschlag durchlässt, dessen Poren sich durch denselben jedoch bald so vollständig verstopfen, dass schliesslich eine klare Lösung filtriert. Aus derselben wird dann durch Einleiten von Salzsäuregas, welches durch Eintropfenlassen von konzentrierter Schwefelsäure in erhitzte Salzsäure dargestellt und durch vier hinter-

einandergeschaltete Waschflaschen, von denen zwei mit Wasser, zwei mit Glaswolle gefüllt sind, gereinigt wird, das Chlornatrium ausgefällt. Mittels Absaugens auf einer Nutsche mit der Vakuumpumpe von der Mutterlauge möglichst befreit, wird das Produkt dann in destilliertem Wasser gelöst, durch Zusatz von chemisch reiner Natronlauge mit Methylorange als Indikator die noch vorhandene Salzsäure neutralisiert und schwach alkalisch gemacht. Nach längerem Stehen, wobei sich, da Chlornatrium im Überschuss ist, die Lösung sättigt, bildet sich meist noch ein ganz geringfügiger Niederschlag von $Fe(OH)_3$, von dem sie durch Filtrieren noch befreit und darauf mit einigen Tropfen HCl sorgfältig neutralisiert wird. Die so kalt gesättigte Lösung enthält 0,295 bis 0,300 g $NaCl$ in 1 ccm, berechnet aus verschiedenen Titrationen mit $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$. Beim Eindampfen ergiebt sie ein Salz, welches, spektroskopisch untersucht, reines Natriumsalz ist. Bei der Prüfung auf Säuren giebt sie manchmal mit HCl und $BaCl_2$ nach längerem Stehen eine ganz geringe Trübung, doch kann diese Spur Sulfat meist vernachlässigt werden.

Zur Herstellung von Chlorkaliumlösungen wird das reine Produkt des Handels — „Kal. chlorat. puriss." — genommen.

Chemische Untersuchung der Reaktionsprodukte.

Bei der Analyse des Gases handelt es sich um Bestimmungen des freien Chlors, Sauerstoffs und Wasserstoffs. Ersteres wird durch die Auffangflüssigkeit — verdünnte Jodkaliumlösung — absorbiert und das ausgeschiedene Jod dann mit $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ n. As_2O_3-Lösung mit Stärke als Indikator titriert. Das Sauerstoff-Wasserstoffgemenge wird dann in eine Hempelbürette hinübergezogen und nach Ablesung des Gesamtvolumens der Sauerstoff auf bekannte Weise durch Schütteln mit alkalischer Pyrogallollösung absorbiert. Das Absperrwasser ist vorher durch Auskochen gasfrei zu machen.

Die Untersuchung der elektrolysierten Lösung kann sich auf Bestimmung des Gehaltes an bleichendem Chlor (Hypo-

chlorit) und Chlorat beschränken. Man verfährt nach den Angaben von Carnot[1]).

Versuchsresultate.

Um die Art der Versuche zu illustrieren, sei ein Protokoll angeführt.

Elektrolyse von neutraler, gesättigter *Na Cl*-Lösung zirkulierend. Durchflussgeschwindigkeit 6,8 ccm pro Min. Stromstärke 3 Amp. Temp. 22°. (Tabelle a bis d.)

Versuch und Rechnung wurden in folgender Weise ausgeführt.

Bei eingeschaltetem Strome wurde die Zirkulation in Gang gesetzt, so lange, bis die abfliessende Flüssigkeit eine konstante Zusammensetzung zeigte und damit in dem Apparate die Gleichmässigkeit der Reaktion gewährleistet war, Dann wurde die elektrolysierte Flüssigkeit aufgefangen und gleichzeitig das Kupfervoltameter eingeschaltet. Der Versuch setzte sich nun durch eine längere Zeit, im vorliegenden Falle

a) Spannungen.

nach	E	ε	$E_{A'}$	$\varepsilon_{A'}$	$E_{K'}$	$\varepsilon_{K'}$
30 Min.			*Cu*-Voltm. eingeschaltet			
35 „	4,15	—	2,20	—	1,905	—
40 „	4,11	0,80	2,20	1,06	1,847	— 0,28
50 „	4,095	—	2,19	—	1,857	—
1 Std. 30 Min.	4,18	—	2,21	—	1,92	—
40 „	4,135	0,78	2,19	1,07	1,915	— 0,23
2 Std.	4,09	—	2,185	—	1,87	—
10 Min.	4,19	—	2,225	—	1,925	—
20 „	4,145	0,80	2,205	1,05	1,852	— 0,26
40 „	4,105	—	2,20	—	1,87	—
50 „	4,12	—	2,20	—	1,885	—
3 Std. 10 Min.	4,195	0,79	2,20	1,08	—	—
	4,16	0,79	2,20	1,07	1,88	— 0,26

[1]) Compt. rend. 122. 452.

b) Gas- und Flüssigkeitsanalyse.

Nr.	Knallgas-Voltameter ccm	Knallgas-Voltameter Unterdruck in mm Wasser	Aufgef. Gas Ges.	Aufgef. Gas *H*	Aufgef. Gas *O*	100 ccm Gas enth. ccm *H*	100 ccm Gas enth. ccm *O*
I	95,0	20	50,9	49,6	1,3	97,45	2,55
II	95,0	20	50,4	49,2	1,2	97,62	2,38
III	95,0	20	51,6	50,4	1,2	97,67	2,33
IV	95,2	20	50,6	—	—	—	—
V	95,1	20	51,4	—	—	—	—
VI	95,4	20	50,0	—	—	97,64	2,36
VII	—	—	89,0	86,9	2,1	—	—
						Mittel 97,6	2,4

Mittel: 94,9 ccm Knallgas (korr.) = 50,8 ccm Gas.

Abgeschied. $Cu = 9{,}8550$ g

Flüssigkeit: — 1250 ccm — grünlich, riecht nach $HOCl$.

Analyse:

10 ccm = 20,60 ccm $^1/_{10}$ n. As_2O_3 (Tit. = 0,8606),
10 „ = 20,60 „
10 „ + 20 $FeSO_4$ = 12,31 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$ (Tit. = 1,993),
10 „ + 20 „ = 12,30 „
10 „ + 20 „ = 12,30 „
(20 ccm $FeSO_4$ = 21,96 ccm $KMnO_4$).
1 ccm As_2O_3 = 0,8606 ccm $^1/_{10}$ n. As_2O_3.
1 „ $KMnO_4$ = 1,9935 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$.

c) Berechnung der Analysenresultate und Stromausbeute.

Berechnet	als $NaClO$	als $NaClO_3$
in 1250 ccm	7,857 g	0,679 g
in 1000 „	6,285 „	0,543 „

	Stromausbeute %	Stromausbeute Cb/ccm
Verbraucht	100	24,01
Reduktion	21,67	5,20
Wasserzersetzung	3,84	0,92
Gesamt	74,49	17,88
$NaClO$	71,33	17,13
$NaClO_3$	6,16	1,48

d) Berechnung der Spannungen:

iW	e	ε	$E_{A'}$	E_A	e_A
0,78	3,10	0,79	korr. 2,24	— 2,77	— 2,38

ε_A	$E_{K'}$	E_K	e_K	ε_K
— 1,64	korr. + 1,92	+ 1,39	+ 1,00	— 0,84

2 Stunden 40 Minuten, fort, während desselben wurden von Zeit zu Zeit gewisse Gasmengen aus dem Elektrolysator und gleichzeitig die korrespondierenden Gasmengen eines in den Stromkreis eingeschlossenen Knallgasvoltameters aufgefangen. Die Gasmengen wurden analysiert und mit den Knallgasmengen verglichen. Von 10 zu 10 Minuten (oder 5 zu 5 Minuten) wurden sämtliche Galvanometermessungen gemacht.

E, die Klemmenspannung zwischen Anode und Kathode bei geschlossenem Stromkreise, ergiebt sich durch direkten Ausschlag am Galvanometer (als Voltmeter). ε ist die Spannung der Anode und Kathode gegeneinander nach Öffnen des Stromkreises. Zu seiner Messung wurde bei eingeschaltetem Galvanometer der Strom plötzlich unterbrochen. Die Nadel fiel zuerst rasch, gelangte an einem Punkte zu beinahe vollständigem Stillstand und fiel von dort aus langsam gegen Null zu. Der Ruhepunkt wurde abgelesen und als die Entladespannung der Polarisation betrachtet. $E_{A'}$ und $E_{K'}$ bedeuten die anodischen, resp. kathodischen (Klemmen-) Spannungen gegenüber der Hilfselektrode während des Stromschlusses, $\varepsilon_{A'}$ und $\varepsilon_{K'}$ dieselben Spannungen nach Stromunterbrechung. Sie wurden wie ε am Galvanometer abgelesen. Dank der Grösse der Elektroden (28,2 qcm) war die Kapazität derselben so gross, dass bei Ablesung von $\varepsilon_{A'}$ das Galvanometer durch mehrere Sekunden auf dem bestimmten Ruhepunkte verharrte, $\varepsilon_{K'}$ war schlechter, aber in den meisten Fällen deutlich zu erkennen. Zum Schlusse wurde die aufgefangene Flüssigkeitsmenge gemessen und analysiert, zur

Vergleichung der hier gewonnenen Resultate dienten die Angaben des Kupfervoltameters, in derselben Weise, wie für die mitten aus dem Versuche herausgenommenen Gemenge das Knallgasvoltameter. Die Deutung der Versuche wurde in der von Oettel angegebenen Weise durchgeführt. Aus den beobachteten Spannungen und Gasanalysen wurde dann der Mittelwert genommen.

Aus der Konstanz der Menge und der Zusammensetzung einer grösseren Anzahl von aufgefangenen Gasvolumina ergiebt sich, dass die elektrolytischen Vorgänge während der Dauer des Versuches thatsächlich konstant sind. Dasselbe zeigen auch die Spannungsmessungen.

Die gemessenen Spannungen sind in Tabelle a niedergelegt, die Gasversuche in b, die ausgerechneten Resultate der Analysen in c, und endlich in d die Ergebnisse der Berechnungen aus den Spannungsmessungen.

Die Berechnung der letzteren geschieht auf Grund folgender Betrachtungen. Zunächst ist bei den Grössen $E_{K'}$ und $E_{A'}$ eine kleine Korrektion anzubringen. Theoretisch sollte $E_{K'} + E_{A'} = E$ sein. Dies kann nicht ganz erreicht werden wegen des relativ hohen Widerstandes des Schliessungsbogens der Hilfselektrode gegen den Widerstand vor dem Galvanometer. Diese Korrektion beträgt für $E_{A'}$ und $E_{K'}$ je $\frac{E - (E_{A'} + E_{K'})}{2}$. Bei diesem Versuch zu 0,04 Volt. Durch Abzug, resp. Addition des Hilfselektrodenwertes — 0,53 erhält man aus den Grössen $E_{A'.\,\text{Korr.}} = 2{,}24$ und $E_{K'.\,\text{Korr.}} = 1{,}92$ die Werte $E_A = -2{,}77$; $E_K = +1{,}39$. Diese Grössen (E_A und E_K) repräsentieren die partialen Spannungen der Elektroden während des Stromdurchganges. Sie sind mit den übrigen Stromgrössen im elektrolytischen Trog durch folgende Gleichungen verknüpft:

$$E_A - e_A = iw',$$
$$E_K - e_K = iw'',$$
$$w' + w'' = w.$$

In dieser Gleichung bedeuten e_A und e_K die elektrolytischen Gegenspannungen an den Elektroden, w den Widerstand des Troges, i die Stromstärke. Die Grössen e_A und e_K ergeben sich demgemäss nach Abzug von iw' und iw''. Hier bedeutet w den Gesamtwiderstand des Troges, w' und w'' die partialen Widerstände von Anode, resp. Kathode bis zur Einmündungsstelle der Hilfselektrode.

Der Wehrlinsche Apparat ermöglicht infolge seiner exakten Form eine genügend genaue Abschätzung des Widerstandes im Troge aus den Dimensionen und des nach Arrhenius bestimmten Leitvermögens der Flüssigkeit. Der Widerstand des Troges vollständig mit gesättigter *Na Cl*-Lösung, wie sie bei den Versuchen verwandt wurde, betrug bei mittlerer Zimmertemperatur 0,26 Ω. Da die Einmündungsspitze des Hilfselektrodenschliessungsbogens, welche zugleich als Flüssigkeitszuführung diente, beim Wehrlinschen Apparate zu diesem Zwecke sorgfältig in die Mitte zwischen die Elektroden gelegt ist, ergiebt sich hieraus unter Berücksichtigung der kräftigen Zirkulation für unseren Fall $w' = w'' = \frac{w}{2}$, so dass also je $\frac{iw}{2}$ abzuziehen ist. Es ist $\frac{iw}{2}$ in diesem Falle $\frac{3 \times 0{,}26}{2} = 0{,}39$, also

$$e_A = -2{,}38,\ e_K = +1{,}00.$$

In ähnlicher Weise kann man auch e, die gesamte Gegenspannung während der Elektrolyse, nach der Gleichung

$$E - e = iw$$

berechnen. In derselben Weise, wie oben beschrieben, werden für $\varepsilon_{A'}$ und $\varepsilon_{K'}$ (siehe Tabelle a) zunächst die direkte Korrektur von 0,04 Volt für den Schliessungsbogen angebracht und hierauf der Wert der Hilfselektrode — 0,53 addiert oder abgezogen. Man erhält so die Werte ε_A und ε_K, welche direkt die Polarisationspotentiale der Elektroden bedeuten.

Dass $\varepsilon_A - \varepsilon_K = E$ ist, ist naturgemäss zu erwarten, doch

spielen hier die Versuchsfehler, die oben bei $e_A - e_K = e$ durch die Art der Berechnung ausgeglichen sind, mit hinein. Die thatsächliche gefundene Übereinstimmung ist jedoch genügend, wie das Beispiel beweist. Es ist

$$\varepsilon_A - \varepsilon_K = 0{,}80 \text{ und } \varepsilon = 0{,}79.$$

Diese Versuchsanordnung zur Beobachtung eines elektrolytischen Prozesses möge darauf hinweisen, dass die Möglichkeit der vollständigen und gleichzeitigen Beobachtung aller bei einem elektrolytischen Vorgange wichtigen Daten unter gleichzeitiger Berücksichtigung auch der technischen Anforderungen geleistet werden kann.

131. Methode zur Elektrolyse unter vermindertem Luftdruck.

(R. Lorenz und H. Wehrlin).

Man konstruiert sich folgenden elektrolytischen Trog.

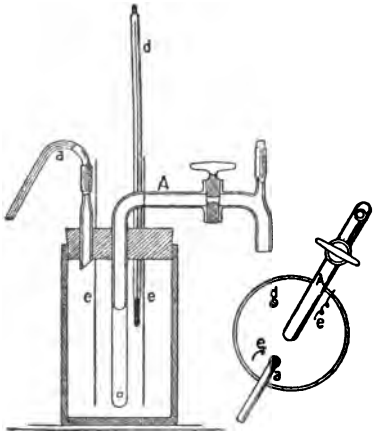


Fig. 86.

(Aus Z. f. Elektroch. VI.)

Ein Glascylinder von ca. 200 ccm Inhalt wird verschlossen mit einem Kautschukpfropfen, durch welchen das Gasableitungsrohr *a* (siehe Fig. 86), die beiden Elektroden *e*, das Thermometer *d*, sowie der elektrolytische Schliessungsbogen *A* zwischen dem Elektrolyten und der Hilfselektrode *HE* (siehe Fig. 87) sich befindet.

Das ganze Gefäss wird während der Elektrolyse von Wasser umspült und dadurch gekühlt. Die Versuche können z. B. mit *Na Cl*-Lösung durchgeführt werden, der prozentuale Stromanteil für Reduktion, Wasserzersetzung und Ausbeute

$NaClO$ und $NaClO_3$ wird dann nach Oettel (vergl. Nr. 130) gasanalytisch ermittelt, sowie am Schluss die Lösungen auf ihren Gehalt an $NaClO$ und $NaClO_3$ hin analysiert.

Die Versuchsanordnung zur Ausführung der Elektrolyse bei vermindertem Luftdruck ist folgende: Der oben beschriebene Apparat, mit der Hilfselektrode durch einen Druckschlauch verbunden, steht anderseits durch das Gasableitungs-

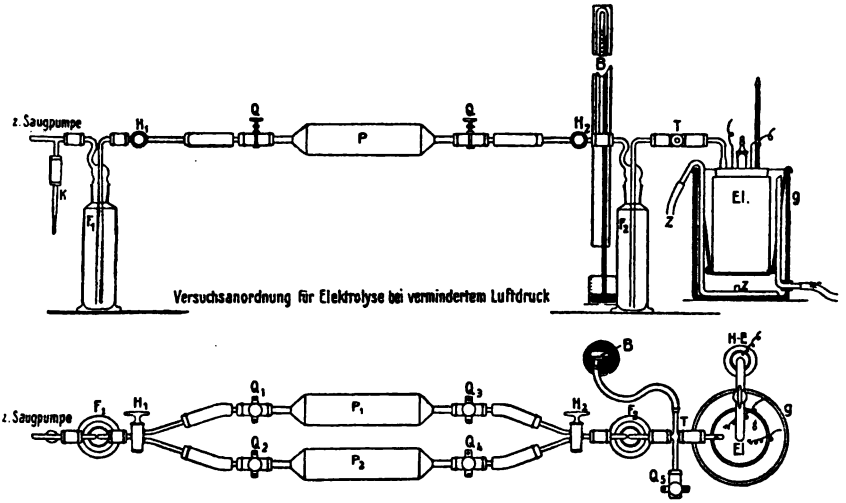


Fig. 87.

(Aus Z. f. Elektroch. VI.)

rohr a (Fig. 87) mittels Druckschlauchs zunächst mit einem Kreuzstück T in Verbindung, von dem der zweite Schenkel zu einem Barometer B, der dritte zu einer Wasserflasche F_2 und der vierte zu einem Schlauchende mit Quetschbahn Q_5 führt. Die Wasserflasche führt zu einem gut eingeschliffenen Zweiweghahn (H_2), welcher die Verbindung mit je einer von zwei 100 ccm-Pipetten gestattet (P_1 und P_2). Am anderen Ende sind die zwei Pipetten wieder durch einen Zweigweghahn (H_1) vereinigt. Dieser führt durch eine Waschflasche F_1 und weiter zur Saugpumpe. Die Wasserstrahlpumpe wirkt auf eine

grosse Glasflasche als Windkessel und Druckregulator. Um einen konstanten Druck von beliebiger Höhe zu erhalten, wird bei k eine ganz feine Glaskapillare eingesetzt, welche in geringem Maasse Luft eintreten lässt. Durch die Zweiweghähne H_1 und H_2 wird jeweilen die Pipette P_1 oder P_2 in den Gasstrom geschaltet, und während durch die eine das Gas durchstreicht, mittlerweile der Inhalt der anderen, welche, nachdem man durch die entsprechenden Quetschhähne ihre Enden geschlossen, herausgenommen wird, analysiert und der prozentuale Gehalt an H und O ermittelt. Bei der Waschflasche F_2 wird alle 5 Minuten die Menge der minutlich durchströmenden Gasblasen gezählt, welche direkt die entwickelten relativen Gasmengen anzeigt. Aus den hier gewonnenen Grössen, verbunden mit den durch die Analyse der Endflüssigkeit erhaltenen $NaClO$- und $NaClO_3$-Mengen und daraus durch Vergleichung mit der gleichzeitig in einem Kupfervoltameter niedergeschlagenen Cu-Menge erhaltenen Ausbeuten, lässt sich der auf die verschiedenen Zeiteinheiten fallende Stromanteil für Reduktion und Wasserzersetzung berechnen. Gleichzeitig kann wiederum Klemmenspannung, Einzelpotential etc. galvanometrisch bestimmt werden.

131. Rührer und Elektrodenrührer mit wasserdichtem Verschluss.

(W. Löb)

In Fig. 88 ist A ein mit einer Flüssigkeit angefülltes Gefäss, welches durch den einmal durchbohrten Gummipfropfen B fest verschlossen ist. Durch die Durchbohrung wird das ruhende Lager C, das aus Glas oder einem von Quecksilber nicht angreifbarem Metalle besteht, eingeführt, so dass es in fester Stellung gehalten ist. In dem Lager läuft ein Rührer von beliebiger Form, z. B. ein Wittscher Rührer, welcher aus dem starken Glasstab D, dem Rührwerk E und der Holzrolle H besteht, die in bekannter Weise durch

den durchbohrten Gummipfropfen I befestigt ist und mittels Schnurlaufes mit der Turbine oder einem anderen Antriebwerk in Verbindung steht. Oberhalb der Rührkugel E ist das kelchartige Gefäss F angeschmolzen, welches mit Quecksilber G gefüllt wird, so dass das Lager C in dasselbe taucht, ohne die Wandungen von F zu berühren. Diese Stellung lässt sich durch die Höhe von H ohne weiteres herstellen,

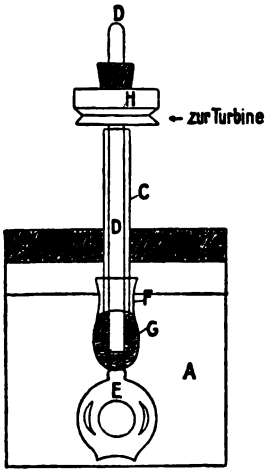


Fig. 88.
(Aus Z. f. Elektroch. VII. 118.)

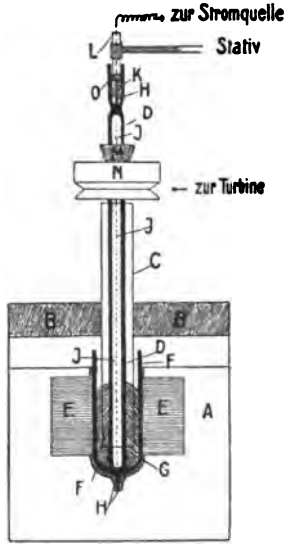


Fig. 89.
(Aus Z. f. Elektroch. VII. 118.)

da das Lager C in fester Stellung ist und der ganze Rührer mit F und dem Quecksilber durch den Gummipfopfen I und die Holzrolle H, welche lose auf dem Lager C liegt, gehalten wird. Die Reibung des rotierenden Quecksilbers gegen das ruhende Lager ist völlig belanglos; ein Herausspritzen des Quecksilbers ist durch die Form von F verhindert. Das Flüssigkeitsniveau im Gefäss A darf die Höhe des Ansatzstückes F nicht ganz erreichen. Letzteres lässt sich bis unmittelbar unter den Gummistopfen B führen.

Auf demselben Prinzip beruht der in Fig. 89 im Durchschnitt dargestellte Elektrodenrührer, bei welchem die Rührvorrichtung durch die Elektrode selbst gebildet wird. Anstatt des Glasstabes wird ein starkwandiges, enges Glasrohr *D* verwandt, an dessen unteres Ende das weitere Glasrohr *F* angeschmolzen ist, welches das abschliessende Quecksilber *G* aufnimmt. In dasselbe taucht wieder das ruhende Lager *C*, während *N* die durch den Gummipfropfen *M* gehaltene Holzrolle darstellt.

Durch das Glasrohr *D* ist ein Nickeldraht *I* — gestrichelt gezeichnet — geführt, an dessen Enden Platinstifte angelötet sind, so dass unten und oben nur ein kurzes, starkes Platinstiftchen *H* aus den abgeschmolzenen Enden des Glasrohres *D* herausragt. Auf das obere Ende von *D* ist ferner das kurze offene Glasrohr *O* — aus dem gleichen Glase wie *D* angefertigt — so angeschmolzen, dass das Platinstiftchen *H* in dasselbe etwa $^1/_4$ cm hineinragt.

O wird mit Quecksilber *K* etwa 1 cm hoch gefüllt und nun von oben der zur Stromquelle führende Draht eingetaucht, welcher durch ein Glasröhrchen *L*, das seinerseits in einem Stativ befestigt ist, unverrückbar in seiner Lage festgehalten wird.

Bei Stromschluss ist also der Kontakt bis zur unteren Platinspitze *H* vermittelt, ohne dass bei der Thätigkeit des Rührers irgend eine Reibung sich störend bemerkbar macht; gleichzeitig ist der luftdichte Verschluss, wie bei dem ersten Rührer, gewährleistet.

Als Elektroden werden Hülsen aus verschiedenem Metall, wie Nickel, Nickeldrahtnetz, Kupfer u. s. w. verwandt, welche genau auf das weitere Glasrohr *F* passen. Diese Hülsen verjüngen sich nach unten zu einem kleinen Röhrchen aus gleichem Metall, das mit fester Reibung über den unteren Platinstift *H* geschoben wird. Die Hülsen sitzen vollständig fest und stehen durch *H* mit der Stromquelle in Verbindung.

Zwei oder mehrere an der Hülse angebrachte Flügel *F* aus dem Elektrodenmetall sorgen für intensive Rührung.

Die Rührer funktionieren bei tagelang durchgeführten Versuchen ohne Störung. Statt des unteren Platinstiftes *H* kann man auch den Draht *I*, der in diesem Falle aus dem Elektrodenmetall bestehen muss, unten so lang herausragen lassen, dass man die Elektrode durch Umwickeln mit ihm an dem Glasrohr *F* befestigt und gleichzeitig so die Stromzuführung herstellt.

Diese Rührer werden von der Firma Dr. H. Geissler Nachf., Franz Müller, Bonn, geliefert.

133. Elektrolyse mit blanken und mit platinierten Elektroden unter gleichzeitigem Auffangen der Gase in der Hitze.

(F. Haber und S. Grinberg.)

Zur Ausführung des Versuches kann Salzsäure elektro-

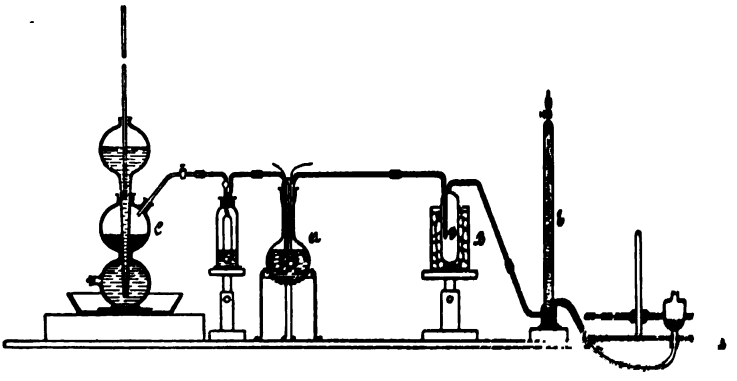


Fig. 90.

(Aus Z. f. anorg. Chem. 16, 348.)

lysiert werden, welche ein Gemisch von Wasserstoff, Chlor und Sauerstoff entwickelt. Für die Ausführung der Versuche bedient man sich des in Fig. 90 abgebildeten Apparates,

welcher eine erhebliche Genauigkeit in den Ergebnissen zu erreichen erlaubt. Der Kolben *A* wird mit ca. 600—700 ccm der zu untersuchenden Säure beschickt und dann 100 ccm Wasser hinzugefügt. Der Kippsche Apparat *C* entwickelt aus lufttrockenem Marmor einen Kohlensäurestrom, welcher durch die ganze Apparatur streicht. Nachdem derselbe in Gang gesetzt ist, werden zunächst aus dem Kolben *A* durch das kapillar bei *d* endende Ansatzrohr so viel Wasser nach der eisgekühlten Vorlage *B* hinüberdestilliert, dass dieses Destillat gerade den 100 ccm fassenden Unterteil dieser Vorlage bis *D* ausfüllt. Die Säure in *A* hat dann wieder ihre durch den Zusatz von Wasser verminderte Anfangskonzentration erreicht und ist gleichzeitig durch dieses Auskochen im Kohlensäurestrom gründlich entlüftet. Die Apparatteile, welche sämtlich Glas an Glas schliessen, bezw. ineinander geschliffen sind, sichern gegen Eindringen von Luft oder Gasverlust bei der nun folgenden Elektrolyse. Vor Beginn derselben wird zunächst festgestellt, dass in dem Schiffschen Apparat *E* während 10 mm bei lebhaftem Kohlensäurestrom höchstens 0,1 ccm in Kalilauge unlösliches Gas sich sammelt.

Darauf wird die Kammer, in welcher der Apparat steht, vollständig verdunkelt und der Stromschluss hergestellt. Die Elektrodenbleche aus blankem bezw. platiniertem Platin sind, was in der Figur nicht angegeben ist, an $^1/_2$ mm starke Platindrähte genietet und diese werden mit den eingeschmolzenen 1 mm starken Platindrähten, welche durch den Kopf von *A* laufen, durch feinen Platindraht fest verbunden. Übergeschobene Stücke engen Glasrohres machen jede von den Drähten statt von den Blechen ausgehende Stromleitung durch die Flüssigkeit hindurch zu einem Minimum. Die Stromdichten können also ohne Beachtung der Zuleitungsdrähte nur auf die Elektrodenplatten berechnet werden und von diesen ist jeweilig, wie bei den Versuchen in der Kälte, nur eine Seite als wirksam anzusehen. In dem hellen Nebenraume befindet sich im gleichen Stromkreis ein Voltameter

mit Kalilauge, Ampèremeter und Widerstand. Während der Elektrolyse bläst die Kohlensäure dauernd durch den Apparat und die Salzsäure befindet sich ständig in schwachem, aber deutlichem Sieden. Unter diesen Verhältnissen werden Sauerstoff und Wasserstoff in ihrem Partialdruck durch die Gegenwart der Kohlensäure soweit erniedrigt, dass ihre Lösung in dem Kondensat in *B* als verschwindend zu betrachten ist. Die Chlorentwickelung wird nicht verfolgt. Sämtliches Chlor, welches nach *E* übergeht, bleibt in der Kalilauge und gelangt nicht in das Sauerstoff-Wasserstoffgemisch, welches darüber sich ansammelt. Beim Durchgang durch den Quecksilberverschluss des Schiffschen Apparates verschmiert infolge der Gegenwart des Chlors das Quecksilber jedesmal ein wenig, weshalb es nach jedem Versuch durch Filtration durch einen Rohrstock gereinigt werden muss. Das Funktionieren des Apparates wird im übrigen dadurch nicht gestört. Wenn das in dem hellen Nebenraume aufgestellte Voltameter ca. 60 ccm Knallgas aufweist, wird der Strom unterbrochen. Der fortdauernde Kohlensäurestrom spült in der Apparatur im Nebenraume jetzt allmählich die Reste der entwickelten Elektrolytgase nach *E*. Es lässt sich nach einiger Übung leicht die Zeit richtig treffen, welche dafür bei der gewählten Geschwindigkeit des Kohlensäurestromes ausreicht. Die in *E* angesammelten Gase werden dann mittels eines kapillaren wassergefüllten Glaswinkels in eine Bunte-Bürette bei schwachem Licht übersogen, der Sicherheit wegen in dieser nochmals mit Kalilauge geschüttelt und dann ist die Bürette mit dem nun zweifellos chlorfreien Gemisch aus Sauerstoff und Wasserstoff in den hellen Nebenraum zu bringen, damit sie neben dem Voltameter aufgestellt vor der Analyse dessen Temperatur annimmt. Es ergiebt sich eine erhebliche Zeitersparnis, wenn das Austreiben der letzten Spuren des Elektrolysengases nicht abgewartet wird, bevor der Gasinhalt des Schiffschen Apparates in die Bürette übersogen wird. Es erscheint unwesentlich 0,1 oder 0,2 ccm auf diese Weise zu

wenig zu finden, da die Methode der Gasanalyse mit Ablesung über Wasser, welche für die Untersuchung des Gases benutzt wird, eine Unsicherheit von der gleichen Grösse mit sich bringt. Um aber sicher zu sein, dass die nicht in die Bürette übersogene Menge diesen kleinen Betrag nicht überschreitet, setzt man nachher das Ausblasen der Kohlensäure noch regelmässig fort und nimmt den Versuch nur dann für brauchbar, wenn der Nachspülungsrest an Gas, der über der Kalilauge sich noch ansammelte, binnen 10 Minuten bei raschem Kohlensäuregang höchstens 0,3 ccm erreicht. Bei der Analyse der Gase in der Bunte-Bürette lässt sich die Sauerstoffbestimmung, wie zwar wohl den Gasanalytikern durchweg bekannt ist, hier aber um der Gefährlichkeit des Versuches willen ausdrücklich noch betont sei, nicht ohne weiteres mit Phosphor ausführen, wenn das Gas der Zusammensetzung des Knallgases nahekommende Sauerstoffgehalte aufweist. So sauerstoffreiches Gas muss zuvörderst mit alkalischer Pyrogallollösung seines Sauerstoffes beraubt werden, wenn man nicht Gefahr laufen will, dass der Phosphor in der Pipette sich entzündet und diese unter Umherschleudern von brennendem Phosphor zerspringt.

Figuren-Verzeichnis.

Figur 1. Ampèremeter 1.
„ 2. Klemmschrauben 3.
„ 3. Schaltung auf Quantität 5.
„ 4. Schaltung auf Intensität 6.
„ 5. Beispiel einer elektrochemischen Schaltung 7.
„ 6. Stromverzweigungspunkt 7.
„ 7. Zweigstrom 8.
„ 8. Platte des Kupfervoltameters 10.
„ 9. Kupfervoltameter 10.
„ 10. Knallgasvoltameter nach Oettel 13.
„ 11. Platinelektrode mit richtig vernietetem Stiel 20.
„ 12. Schweissen von Platin 20.
„ 13. Platinelektrode mit unrichtig geschweisstem Stiel 21.
„ 14. Wheatstonesche Brückenkombination für Gleichstrom 22.
„ 15. Wheatstonésche Brückenkombination für Wechselstrom 22.
„ 16. Messlatte 23.
„ 17. Vertikal-Galvanoskop 24.
Figur 18. Galvanoskopisches Galvanometer 24.
„ 19. Widerstandskasten 25.
„ 20. Widerstandsspule zum Bewickeln 26.
„ 21. Herstellung von $^1/_{10}$ Ohm für grössere Belastung 26.
„ 22. Herstellung von 1 Ω für grössere Belastung 26.
„ 23. Widerstandskasten aus selbst hergestellten Widerständen 26.
„ 24. Das Mikrometer 28.
„ 25. Antiphon 35.
„ 26. Tauchelektrode 37.
„ 27. Aperiodisches Voltmeter 42.
„ 28. Schaltung eines Voltmeters 42.
„ 29. Gebrauch des Voltmeters als Widerstand und Ampèremeter 46.
„ 30. Quecksilberwippe, zugleich als Stromwender und Umschalter zu gebrauchen 47.
„ 31. Schaltung zum Gebrauch der Wippe als Kommutator 48.

Figur 32. Schaltung zum gleichzeitigen Gebrauch des Voltmeters als Voltmeter und als Ampèremeter 49
„ 33. Richtung des Polarisationsstromes 53.
„ 34. Elektrolysierstativ von Oettel 58.
„ 35. Elektrodenhalter von R. Lorenz 59.
„ 36. Kochsalzzerlegung mit Diaphragma 65.
„ 37. Darstellung von Kaliumchlorat 68.
„ 38. Darstellung von Kaliumpersulfat
„ 39. Darstellung von Kaliumpersulfat 71.
„ 40. Rührvorrichtungen und Elektromotoren 79.
„ 41 Rührvorrichtung für sehr schnelle Rotation 80.
„ 42. Elektrolytische Raffination von Kadmium 82.
„ 43. Ofen zur Elektrolyse geschmolzener Salze (R. Lorenz) 86.
„ 44. Elektrischer Lichtbogenofen 90.
„ 45. Schaale zur quantitativen Elektroanalyse 97.
„ 46. Elektrode zur quantitativen Elektroanalyse 98.
„ 47. Elektrode zur quantitativen Elektroanalyse 98.
„ 48. Elektrode zur quantitativen Elektroanalyse 98.
„ 49. Elektrolysierstativ zur quantitativen Elektroanalyse 98.
„ 50. Elektrode zur quantitativen Elektroanalyse 99.
Figur 51. Elektrode zur quantitativen Elektroanalyse 99.
„ 52 Versuchsanordnung zur quantitativen Elektroanalyse 99.
„ 53. Brenner zur quantitativen Elektroanalyse 100.
„ 54. Uppenborn - Galvanometer 125.
„ 55. Uppenborn - Galvanometer 125.
„ 56. Spiegelablesung 129.
„ 57. Fernrohr und Skala zur Spiegelablesung 130.
„ 58. Einstellung des Galvanometers 133.
„ 59. Ballastwiderstand von W. C. Heraus 139.
„ 60. Herstellung eines Graphitwiderstandes 140.
„ 61. Graphitwiderstand montiert 142.
„ 62. Herstellung eines Normal-Clark-Elementes144.
„ 63. Clarkelement, montiert 145.
„ 64. Schaltungsschema zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft durch Vergleichung nach Fechner 148.
„ 65. Schaltungsschema zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft durch Addition und Subtraktion nach Fechner 149.
„ 66. Der Gefällsdraht 151.
„ 67. Abzweigung und Schleifkontakt am Gefällsdraht 152.
„ 68. Kreisförmiger Kurbel-Gefällsdraht 153.

Figur 69. Schaltungsschema zur Bestimmung der EMK nach dem Kompensationsverfahren mittels des Gefällsdrahtes 154.
„ 70. Der Taster 155
„ 71. Kompensationsmethode von Poggendorff 155.
„ 72. Hebervorrichtung zur Verbindung zweier Elektrolyte 156.
„ 73. Normalelektrode von Ostwald 162.
„ 74. Normalelektrode 163.
„ 75. Heberchen für Normalelektroden 163.
„ 76. Überführung der Ionen 186.
„ 77. Wehrlinscher Elektrolysator, Querschnitt 187.
„ 78. Wehrlinscher Elektrolysator, Längsschnitt 188.
„ 79. Wehrlinscher Elektrolysator 190.
„ 80. Wehrlinscher Elektrolysator 190.
Figur 81. Wehrlinscher Elektrolysator 190.
„ 82. Wehrlinscher Elektrolysator 190.
„ 83. Schaltung für Spannung, Polarisation und Elektrodenpotentiale während der Elektrolyse 191.
„ 84. Schaltung zur Bestimmung einer Zersetzungsspannung 197.
„ 85. Schaltung zur Verfolgung der elektrochemischen Grössen bei zirkulierenden Elektrolyten 207.
„ 86. Elektrolyse unter vermindertem Luftdruck 218.
„ 87. Elektrolyse unter vermindertem Luftdruck 219.
„ 88. Elektrodenrührer 221.
„ 89. Elektrodenrührer 221.
„ 90. Elektrolyse bei höherer Temperatur unter gleichzeitigem Auffangen der entweichenden Gase 223.

Sachregister.

Abgleichung ein. Widerstandes 27.
Acetylen, Reinigung u. Analyse 91.
Äquivalente, elektrochemische 12.
Ätznatron, Elektrolyse des geschmolzenen 89.
Akkumulator, Ladung und Entladung 195.
Ampèremeter 1.
— Aichung mittels eines Knallgasvoltameters 14.
— Aichung mittels eines Kupfervoltameters 11.
— Voltmeter als Ampèremeter 49.
Amalgamieren von Drähten 2.
Analyse, siehe Elektroanalyse.
Antimon, Bestimmung 112.
— Trennung von Zinn 121.
Antiphon 35.
Arbeit, Richtung der 172.
Astasierung d. Galvanometers 134.
Azobenzol, Darstellung 85.

Ballastwiderstand, Definition 43.
— Herstellung 139.
Blei, Elektrolyt. Bestimmung 118.
— Elektrolytische Trennung von Kupfer 120.
Bleichlorid, Elektrolyse von geschmolzenem 86.
Bleidisulfat, Darstellung 75.
Brom-Zink-Element 158.
Brückenkombination, siehe Wheatstone.
Bunsenelement 158.

Calciumkarbid, Darstellung 90.
Chemometer 125.
Chromate, Darstellung 74.
Clark-Element 144.

Daniellelement, EMK 156.
Desprez-d'Arsonval, Voltmetersystem 42.
Dichtung von Glasringen 188.
Drähte, siehe Kupferdrähte, Leitungsdrähte oder Widerstände.

Einschmelzen v. Platindrähten 69.
Einzelpotentiale 176, 179, 183, 184.
— Regeln zur Bestimmung 167.
— Wahl des Vorzeichens 169.
— Bestimmung mittels der Normalelektrode 175.
Eisen, Elektrolytische Bestimmung 111.
Elektroanalyse 97.
Elektrochemische Äquivalente 12.
— — Knallgasäquivalent 14.
Elektroden, zur Analyse 98, 99.
— Einschmelzen von Platindrähten 69.
— Kupronelektroden 73.
— Normalelektrode von Ostwald 162.
— Platinelektroden 20.
Elektrodenhalter v. R. Lorenz 58.
Elektrodenpotentiale während der Elektrolyse 191.
Elektrodenrührer 220.

Elektrolytische Raffination, siehe Raffination.
Elektrolytischer Trog, siehe Trog.
Elektrolytische Spannung, Fundamentalgrössen 194.
Elektrolytischer Vorgang, Verlauf bei konstanter Stromstärke 56.
— — Verfolgung der elektrochemischen Grössen 205.
Elektrolysator, Wehrlin 187.
Elektrolyse bei höherer Temperatur unter gleichzeitigem Auffangen von Gasen 223.
— geschmolzener Salze 86.
— Spannung, Polarisation und Elektrodenpotentiale 191.
— unter vermind. Luftdruck 218.
Elektrolysierstativ von Oettel 58.
Elektromotoren und Rührvorrichtungen 79.
Elektromotorische Kraft, Bestimmung durch Addition und Subtraktion nach Fechner 149.
— Bestimmung durch Vergleichung nach Fechner 147.
— Kompensationsverfahren mittels des Gefällsdrahtes 153.
— Kompensationsmethode von Poggendorff 155.
— Konzentrationsketten 159.
— einer Metallfällung 156.
— Fällung einiger Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe 160.
Elektromotorische Kraft, Oxydations und Reduktionsketten 161.
— Voltakombinationen 158.
Elemente, Brom-Zink-Element 158.
— Bunsenelement 158.
— Danielelement 156.
— Groveelement 158.
— Normalelement 144.
— Smeeelement 158.
Empfindlichkeit des Galvanometers 135.
Energiekurve, Aufnahme durch Polarisationsentladung in ein Voltmeter 54.
Entladung und Ladung eines Akkumulators 195.
Eudiometer 13.

Fernrohr zur Spiegelablesung 129.
Fundamentalgrössen der elektrolytischen Spannung 194.

Galvanometer 131.
— Astasierung 134.
— Einstellung 131.
— Empfindlichkeit 135.
— Stromrichtung
— als Voltmeter 125, 137, 143.
Galvanoskop 24.
Gasanalyse, Benützung zur Verfolgung elektrochemischer Reaktionen 60.
Gasvolumina, Reduktion auf 760 mm 15.
— Reduktion auf 0° 16.
Gefällsdraht 150.
Gesetz von Ohm
— von Ohm-Kirchhoff 7.
— Voltmetergesetz 43.
Gewicht von Manganindrähten 34.
Glockenmagnet 126.
Graphitwiderstände 140.
Groveelement 158.

Hintereinanderschaltung 5.
Homogenität des Gefällsdraht 151.
Hydroxyde, Darstellung 72.
Hypochloride 60.

Induktorium 35.
Jodoform, Darstellung 84.
Ionen, Überführung 186.

Kadmium, Bestimmung 108.

Kadmium, Raffination 81.
Kaliumchlorat, Darstellung 68.
Kaliumchloridlösungen, Leitvermögen 40.
Kaliumchromat 74.
Kaliumhypochlorit 60.
Kaliumperchlorat, Darstellung 69.
Kaliumpermanganat 74.
Kaliumpersulfat, Darstellung 70.
Karbid, Darstellung u. Analyse 90.
Kirchhoffsches Schaltungsgesetz 7.
Klemmenspannung 50.
Klemmschrauben 2.
Knallgas, elektrolytisches Äquivalent 14.
Knallgasvoltameter n. Oettel 12.
— saures 21.
— Vergleich des sauren mit dem alkalischen 22.
Kochsalz, Darstellung von reinem Kochsalz 211.
Kochsalzzerlegung 60.
— mit Diaphragma 64.
— Verfolgung der elektrochemischen Erscheinungen 205.
Kokonfaden z. Galvanometer 128.
Kommutieren des Stromes, siehe Quecksilberwippe.
Kontakte 2.
Kontinuitätsgleichung der Stromverzweigungen 8.
Konzentrationsketten, EMK 159.
Kupfer, Bestimmung 101.
— Trennung von Blei 120.
— Trennung von Nickel 124.
— Trennung von Silber, durch Innehaltung einer bestimmten Elektrolysierspannung 199.
— Trennung von Zink 123.
Kupferdrähte, Tabelle über Widerstand und Gewicht 4.
Kupfervoltameter 10.
Kupfervoltameterflüssigkeit 11.
Kupronelektroden 73.

Ladung und Entladung eines Akkumulators 195.
Leitvermögen von Kaliumchloridlösungen 40.
Leitungsdrähte 2.
Leitungsdrähte, Dickenmessung mittels des Mikrometers 28.
Leitungsgleichung der Stromverzweigungen 8.
Lichtbogenofen 89.

Manganindrähte 31.
— Gewicht 34.
— Temperaturkoeffizient des Widerstandes 33.
— Thermokraft 33.
— Widerstand (Tabelle) 34.
Maximalbelastung von Nickelin- und Rheotan-Drähten 30.
Messbereich des Voltmeters 44.
Messing, Elektroanalyse 124.
Messlatte 23.
Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe, EMK bei der Fällung 160.
Metallfällung, EMK derselben 156.
Metallhydroxyde, Darstellung 72.
Metalltrennungen, Elektrolyt 119.
Methoden, präparative 68.
Mikrometer 28.

Natrium, Darstellung aus geschmolzenem Ätznatron 89.
Natriumchlorid, siehe Kochsalz.
Natriumhypochlorit 60.
Nebenschluss 9.
Nickel, Bestimmung 105.
— Trennung von Kupfer 124.
Nickelindrähte, Maximalbelastung 30.

Nickelindrähte, Widerstände 29.
Nickelmünze, Elektroanalyse 124.
Nitrobenzol, Reduktion zu Azobenzol 85.
— Stufenweise Reduktion mit begrenztem Kathodenpotential 200.
Normalelektrode 162.
— Aichung 165.
— Bestimmung der Einzelpotentiale 167, 175.
— Widerstand 165.
Normal-Elemente, innerer Widerstand 147.
— Clarkelement 144.
— Westonelement 145.

Ofen, elektr. Lichtbogenofen 89.
Ohmsches Gesetz und der elektrolytische Trog 50.
Ohm-Kirchhoffsche Gesetze 7.
Oxalsäure, Elektrolyse 56.
Oxydationsketten und Reduktionsketten EMK 161.

Parallelschaltung 5.
Permanganat, Darstellung 74.
Persulfate 70, 71.
Platindrähte, Einschmelzen in Glasröhren 69.
Platinelektroden 20.
— Grösse derselben für Tauchelektroden 38.
Platinieren 38.
Plumbisulfat, Darstellung 75.
Polarisation, Bestimmung mit Hilfe eines Voltmeters 52.
— im elektrolytischen Trog 191.
Polarisationsentladung, Kurven der 54.
Potentiale, siehe Einzelpotentiale.
Präparative Methoden 68.

Quecksilber, Bestimmung 115.
Quecksilber, Reinigung 83.
Quecksilberwippe 47.
— Paraffinwippe 48.

Raffination, elektrolytische von Kadmium 81.
— — von Quecksilber 83.
— — von Zink 83.
Reduktion der Gas-Volumina auf 760 mm 15.
— — auf 0° 16.
Reduktion von Nitrobenzol zu Azobenzol 85.
— u. Oxydationsketten EMK 161.
Rheotan-Drähte 29.
— Maximalbelastung 30.
Rheostaten, siehe Widerstände.
Rührer, Elektrodenrührer 220.
Rührvorrichtungen 79.

Schaltung 2.
— auf Intensität 5.
— auf Quantität 5.
— zum gleichzeitigen Gebrauch des Voltmeters als Voltmeter und als Ampèremeter 49.
Schweissen von Platin 20.
Siemensscher Glockenmagnet 126.
Silber, Bestimmung 104.
— Trennung von Kupfer durch Innehaltung einer bestimmten Spannung 199.
Skala zur Spiegelablesung 129.
Smeeelement 158.
Spannung während der Elektrolyse 191.
— Zersetzungsspannung 196.
Specifischer Widerstand von Manganindrähten 31.
Spiegelablesung 129.
— Reduktion der Skalenablesung auf den Bogen 130.

Stativ, Elektrolysierstativ 58.
— zur Elektroanalyse 98.
Stöpselrheostaten, s. Widerstände.
Stromdichte 57.
Stromenergie, Stromfluss 173.
Stromrichtnng im Galvanometerstromkreis 166.
Stromverzweigung 8.
— Kontinuitätsgleichung 8.
— Leitungsgleichung 8.
Stromwender, s. Quecksilberwippe.

Taster, der 154.
Tauchelektrode 37.
— platinieren 38.
— Widerstandskapazität 39.
Telephon 35.
Tension des Wasserdampfes (Tabelle) 18.
Temperaturkoeffizient des Widerstandes v. Manganindrähten 32.
Thermokraft des Manganins gegen Kupfer 33.
Torsionskoeffizient 128.
Trog, elektrolytischer und das Gesetz von Ohm 50.
Trog, elektrolyt. Widerstand 36.
— Auswertung des Widerstandes durch Rechnung 41.

Überführung der Ionen 186.
Überschwefelsäure, Reaktionen 71.
Umschalter, s. Quecksilberwippe.
Uppenborn-Galvanometer 125.

Verzweigungspunkt 7.
Voltakombinationen, EMK 158.
Voltameter 10, 12, 21.
— Vergleich d. sauren mit d. alkalischen Knallgasvoltameter 22.
Voltameterflüssigkeit 11.
Voltmeter 42.
— als Ampèremeter 45.
Voltmeter als Ampèremeter und Voltmeter gleichzeitig 49.
— Galvanometer als Voltmeter 125, 137, 143.
— Messbereich 44.
— als Widerstand und Ampèremeter 46.
Voltmeterregel 43.
Vorübungen 1.

Wasserdampf, Tensionstabelle 18.
Wehrlinscher Elektrolysator 187.
Weston-Element 145.
Wheatstonesche Brückenkombination 22.
Widerstand 25.
— Abgleichung 27.
— Ballastwiderstand 43, 139.
— Dickenmessung von Drähten mittels des Mikrometers 28.
— Graphitwiderstände 140.
— von Kupferdrähten 4.
— von Manganindrähten 31, 34.
Widerstände von Nickelin- und Rheotan-Drähten 29.
— von Normalelektroden 165.
— von Normal-Elementen 147.
— Temperaturkoeffizient desselben, von Manganindrähten 32.
— eines Troges 36, 41.
— Voltmeter als 46.
Widerstandskapazität der Tauchelektrode 39.
Wippe, siehe Quecksilberwippe.

Zersetzungsspannung 196.
Zink, elektrolyt. Bestimmung 106.
— — Trennung von Kupfer 123.
— — Raffination 83.
Zinn, elektrolyt. Bestimmung 113.
— — Trennung von Antimon 121.
Zweigstrom 8.

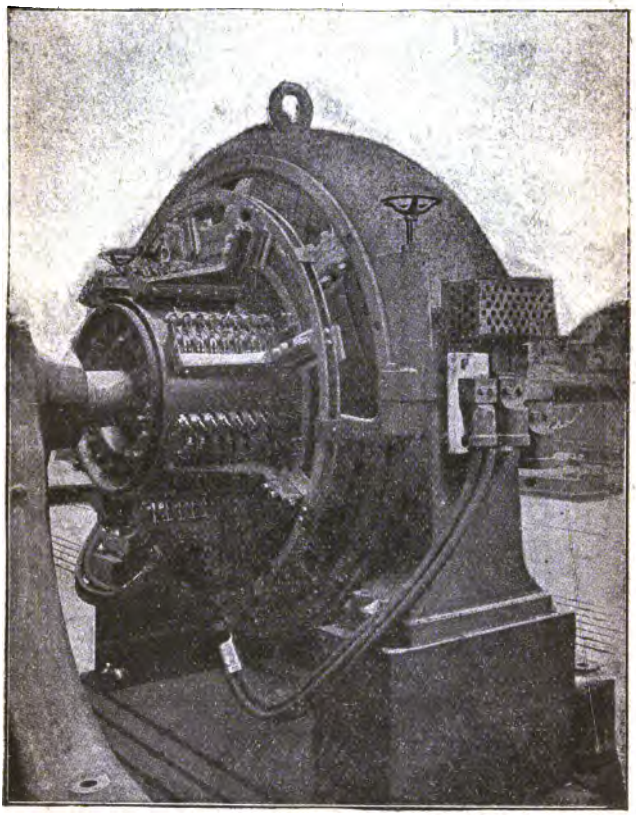
Der Name Westinghouse ist eine Garantie.

Westinghouse Electricitäts-Actiengesellschaft

19, Jägerstrasse. **BERLIN W.** Jägerstrasse, 19.

Electrochemische und electrolytische Anlagen

für Aluminium-, Calciumcarbid-, Soda-, Pottasche-, Chlorfabrikation etc. etc. und für galvanoplastische Zwecke.



Westinghouse 8poliger Gleichstrom-Erzeuger für elektrolytische Zwecke.

In Verbindung mit der

Westinghouse Electricitäts-Actiengesellschaft Berlin

arbeiten:

Westinghouse Electric and Mfg. Co. Pittsburg Pa. U. S. A.
Westinghouse Electric Company Limited London.
British Westinghouse Electric and Mfg. Co. Limited London.
Société Industrielle d'Electricité (Procédés Westinghouse) Paris.

Der Name Westinghouse ist eine Garantie.

Elektrotechnische
Werkstätte Darmstadt
G. m. b. H.
DARMSTADT, Pfründnerhausstrasse 3.

Specialität:

Elektrische Kleinmotore,
Ventilatoren,
Umformer
für Gleich-, Dreh- und Wechselstrom
bis 1500 Watt.

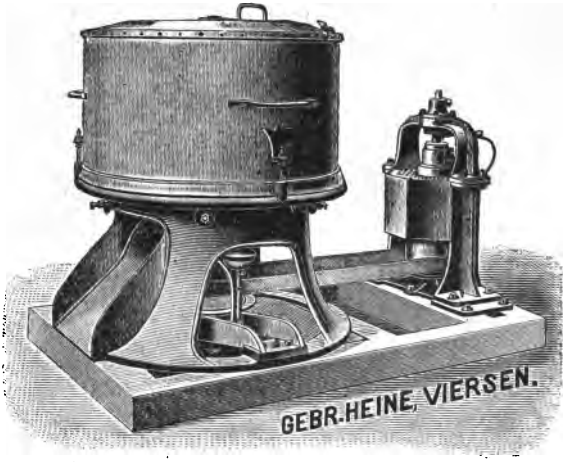
Laboratoriumseinrichtungen.

Telefon 414. — Telegr.-Adr.: **Ellwerk.**

Gebr. Heine

VIERSEN (Rheinland).

Leistungsfähigste Centrifugenfabrik.



Centrifugen für alle Zwecke der chemischen Industrie zum Trocknen, Trennen, Waschen, Filtrieren, Mischen, Extrahieren, mit elastisch oder starr gelagerter Kesselwelle. Antrieb durch Dampfmotor, Elektromotor, Transmission oder Handkurbel, **ausgeführt nach den Vorschriften der chemischen Berufsgenossenschaft.**

Untenentleerungs-Centrifugen. D. R.-P. zur plötzlichen Entleerung der Trommel. Wasser-Centrifugen. Säure- und Nitrier-Centrifugen **mit Steinzeug-Trommel D. R.-P.,** Stärke-, Zucker-, Bleizucker-, Bleiweiss-, Blut-, Soda-, Salz-, Ammoniaksalz-Centrifugen. Aether-Centrifugen mit dicht verschlossenem Gehäuse und Kessel. Centrifugen für Laboratorien. Centrifugen mit Dampf- und Wasser-Einführung. Centrifugen mit herausnehmbarer Trommel, D. R.-P., Misch-Centrifugen, D. R.-P.

Ständige Lieferanten der ersten Werke.

Max Kaehler & Martini,

Wilhelmstrasse 50, **BERLIN W.,** Wilhelmstrasse 50.

Fabrik chemischer und elektrochemischer Apparate.

Einrichtung elektro- und physikochemischer Laboratorien für Wissenschaft und Industrie.

Neue elektrochemische Preisliste auf Wunsch frei.

Siemens & Halske
A.-G.

Berliner Werk

Markgrafen-Str. 94.

Messinstrumente

für

Laboratorien.

Ozon-Apparate.

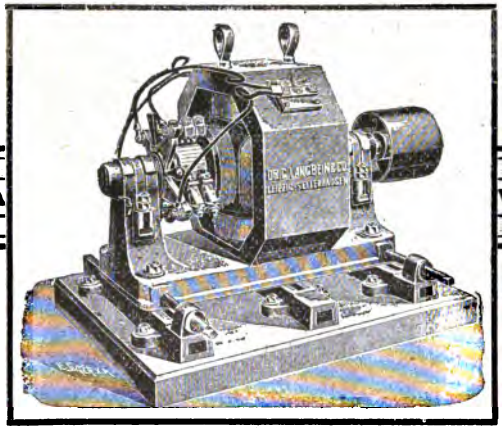
Elektromotore

und

Dynamos

für Beleuchtung, Kraftübertragung u. Elektrolyse

(Gewinnung von Kupfer, Zink, Nickel, Aluminium, Calciumcarbid, Alkalien, Chlor, Bleicarbonat und anderen Metallsalzen).



Komplete Anlagen für Galvanoplastik u. Galvanostegie.

Widerstände. Messinstrumente.

Dr. G. Langbein & Co.

Fabrik für Elektrochemie, Dynamo- und Maschinen-Bau-Anstalt

Leipzig-Sellerhausen.

C. G. Haubold jr.,

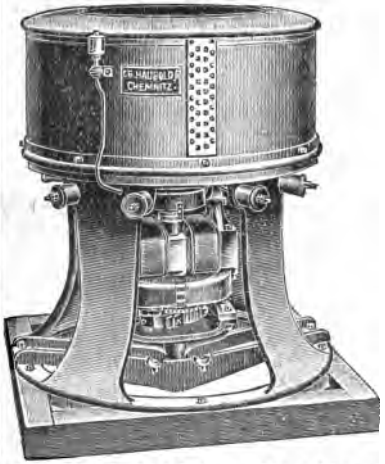
Chemnitz, Sachsen.

Etablirt 1837.

Maschinenfabrik, Eisengiesserei u. Kupferschmiede.

Leistungsfähigste und älteste Spezialfabrik
für den Bau von

Centrifugen aller Systeme



Elektrisch betriebene Centrifuge.

für **Hand-, Transmissions-, direkten Dampfmaschinen- od. Elektromotorenbetrieb** zum Trennen der Flüssigkeit von Produkten aller Art, in vorzüglicher, dem Zweck bestentsprechender Ausführung, von grösst. Leistung und Dauerhaftigkeit.

Prima Referenzen.

Versuche bereitwilligst.

Schnellste Lieferung.

Eis- und Kühlmaschinen.

Elektrische Oefen

für

elektrothermische und

elektrolytische Prozesse

für alle Stromverhältnisse

nach eigenen oder eingesandten Zeichnungen oder Modellen,

Laboratoriums- und Probierutensilien,

Schmelz- und Muffelöfen etc.

liefert

Deutsche Gold- u. Silber-Scheide-Anstalt,

vorm. Roessler,

Frankfurt a. Main.

Preislisten stehen auf Wunsch gratis und franco zur Verfügung.

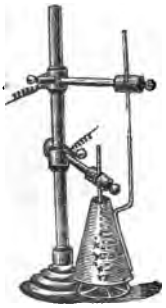
Dr. H. GEISSLER NACHF.

Franz Müller

BONN a. Rhein.

Institut zur Anfertigung aller chemischen, physikalischen u. meteorolog. Apparate, Instrumente u. Utensilien.

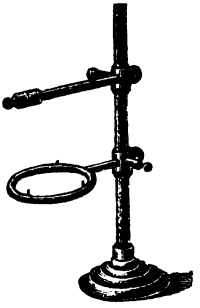
Gegründet 1840.



Sämmtliche

electrochem. Apparate,

electrolytische Apparate zur Kupferbestimmung, **Electrolysenschalen** und **Electroden, Voltameter, Ampère-** und **Voltmeter, Elemente, Accumulatoren** etc.



Neu! **Electrodenrührer** **Neu!**

nach Dr. Löb
mit Einrichtung für luftdichten Abschluss u. Stromzuführung.
D. R. G. M.

Einrichtung
chemischer
Laboratorien.

Geaichte Messgeräthe, Normal- u. hochgradige Thermometer, Aräometer, Bechergläser, Kochflaschen, Waagen, Stative etc.

Glas-Präcisions-Iustrumente.

Catalog gratis und franco.

Platinfolie.

Silberkessel. Silberschlangen.

Apparate aus Platin, Gold, Silber.

Platingewebe.

C. & E. Fein

Stuttgart

Elektrotechnische Fabrik

— Gegr. 1867. —

Dynamomaschinen für Beleuchtung, Kraftübertragung und Elektrolyse.

Elektromotoren für Gruppen- und Einzelantriebe.

Umformer für Schulen, Laboratorien, Galvanoplast. Anstalten etc.

Elektrisch betriebene Bohrmaschinen, Poliermotoren, Ventilatoren, Pumpen, Schnellpressen etc.

Schalt- und Regulier-Apparate.

Feuer-Telegraphen.

Wasserstandsanzeiger.

Einzel- und Central-Anlagen.

Kostenanschläge gratis.

Platin-Elektroden

für den elektrochemischen Grossbetrieb.

D. R.-P. Nr. 88341.

Platinfolie in beliebiger Breite aus reinem Platin oder Platiniridiumlegierung.

Platindraht und Platingewebe.

Fabrikation sämmtlicher Platinutensilien.

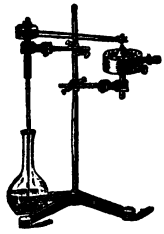
W. C. Heraeus,

Hanau.

C. Gerhardt in Bonn a. Rh.

Marquarts Lager chemischer Utensilien.

Chemische, bacteriologische, physikalische Apparate.



Chemisch reine Präparate und Reagentien.

Glasbläserei zur Herstellung von

Praecisions-Instrumenten.

Illustrirte Preisliste auf Verlangen.

Manganin

für Präzisions-Widerstände in Form von Draht 0,05 bis 6 mm Durchmesser und Blechen 0,10 bis 4 mm dick, Temperatur-Coeffizient + 0,00001 bis — 0,00002.

Verwaltung der Isabellen-Hütte

Bonn

Niederlage in Berlin bei

O. Wolff, Mechaniker, Berlin SW.,

Alexandrinenstr. 14.

Poröse Thoncylinder für electrische Batterien,

Steinzeugwannen für Galvanoplastik,

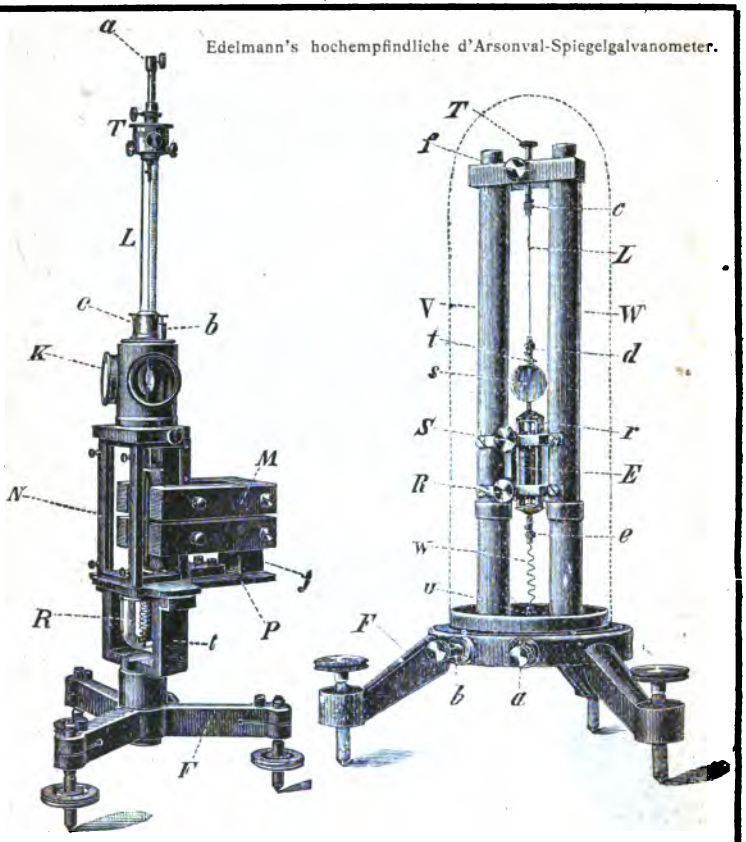
Ausschalter für electrische Leitungen

empfiehlt in erprobter Qualität

Eugen Hülsmann

sonst Carl & Gustav Harkort,

Fabrik Altenbach bei Wurzen i. Sachsen.



Edelmann's hochempfindliche d'Arsonval-Spiegelgalvanometer.

Physikalisch-mechanisches Institut

von

Prof. Dr. M. Th. Edelmann

MÜNCHEN.

Präcisions-Apparate:

Brücken, Rheostate, Galvanometer, Compensatoren,

Scalen- und Lampen-Ablese-Apparate.

Reichillustrirtes Preisverzeichnis gratis und franco.

Direkter Import

von

BRAUNSTEIN,

Retorten-Graphit,

Retorten-Kohle,

Euböa-Magnesit,

roh und gebrannt,

Kupfervitriol,

Salmiak i. St.,

sowie Chemikalien für alle Industriezweige.

Lehmann & Voss

HAMBURG 11.

Dr. Bender & Dr. Hobein

München & Zürich

Chemikalien & chemische Geräte

Glasbläserei und Schleiferei

Mechanische Werkstätten und Spänglerei

Wehrlins

Elektrolytischer Apparat

Kreispumpe

nach Dr. Jordis.

This book should be returned to the Library on or before the last date stamped below.

A fine of five cents a day is incurred by retaining it beyond the specified time.

Please return promptly.

SEP 5 1921

Chem 3609.01.3
Elektrochemisches Praktikum /
Cabot Science
003397856
3 2044 091 933 580